R Lk

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STRIGLER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

[illegible] - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
[illegible]CHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
[illegible]HT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1958

DRITTES HEFT

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 14. MÄRZ 1958

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1958

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1958 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, $ 26.—, £ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Einganges der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. O. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches microchimiques de l'Ec. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5e

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 76 71 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1958 **Inhaltsverzeichnis** 3. Heft

Seite

Turner, B. M. Quantitative Microscopic Ionophoresis and Chromatography 305

Schöber, G., und **V. Gutmann.** Über die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium 319

Boëtius, M., G. Gutbier und **H. Reith.** Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage nach dem Vorbild der Mikromethode von W. Schöniger 321

Dawson, J., and **R. J. Magee.** The Anion-Exchange Separation of Tin and Antimony 325

Dawson, J., and **R. J. Magee.** The Determination of Antimony, Tin and Lead 330

Feigl, F., and **J. R. Amaral.** Preliminary Test for Nitrogen- and Oxygen-Containing Groups in Organic Compounds 337

Bhuchar, V. M., and **M. R. Verma.** Annulus Method for the Separation and Detection of Titanium and Chromium on a Filter Paper 342

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Turner's Lighter Spares & Components Limited, Burroughs House, London, N. W. 4, England

Quantitative Microscopic Ionophoresis and Chromatography*

By

B. M. Turner

With 3 Figures

(Received October 17, 1957)

Paper chromatography and ionophoresis have been very widely employed, particularly in biochemical and clinical work. Microscopic modifications are needed, where less than 1 μg of material is available, which still retain the simplicity and versatility of the conventional methods. If they could be applied to the pg scale (10^{-12}-g scale), the analysis of a single cell or cell region would then be possible.

A preliminary account has been given of a method a 100 millionfold or more as sensitive as paper strip techniques[1]. Using mostly inorganic cation test mixtures, as little as $1.6–4.0 \cdot 10^{-3}$ pg of each constituent can be quantitatively resolved in a 15–180 sec run. The method lends itself to a number of possible variations, as well as to combination with interference microscopy.

Principle

The scale of the separation is greatly reduced. It is carried out under the microscope in very thin liquid films (0.01–10 μ) on an ordinary polished microscope slide or a "virgin" glass surface in a humid chamber. This surface acts as adsorbent and support instead of a porous solid or a gel slab. The thin horizontal film allows rapid condensation and evaporation of constituents and avoids thermal convection. It contains the developing acid and may also incorporate complex-forming agents to affect adsorption, ionic mobility or endosmosis. Two-beam reflexion

* "Microscopic ionophoresis and chromatography" will be briefly referred to as *microphoresis* when the mechanism is not specified, and simply as *ionophoresis* or *chromatography* when one mechanism predominates.

interferometry is used to observe the volume of the sample, film thickness and the zones. Test drop volumes are greatly reduced but not at the expense of increased concentration. The drops are delivered by a simple micropipette and micromanipulator, and their volumes calculated from the circular interference fringes after delivery. Cations are resolved by ionophoresis, chromatography, or a combination of both, with endosmosis here providing the solvent flow, and the film is then neutralized with ammonia vapour and rapidly dried. The zones are detected by a modification of the "breath figure" test observed interferometrically, and their areas taken as a measure of quantity. Zone contrast can be intensified by hydrophobic or hydrophilic producing reagents.

Methods

General Description of Apparatus

The design described here is adapted from a number of earlier versions used from 1949 onwards in the analysis of egg white and other test mixtures[2].

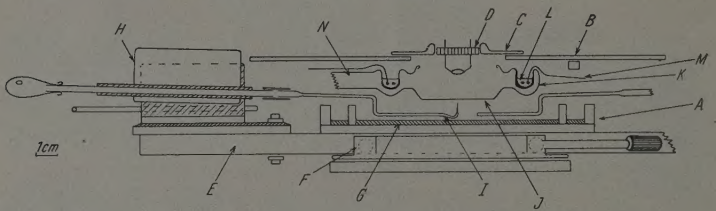


Fig. 1. *Microphoresis Apparatus.* Side View. *A* glass humid chamber; *B* sliding lids; *C* central lid; *D* microscope objective; *E* "Perspex" platform; *F* microscope vernier stage; *G* bulk solution; *H* Goldacre micromanipulator; *I* micropipette; *J* flattened surface of glass bulb for the analysis; *K* electrode cups; *L* electrolyte solution; *M* platinum wire electrodes; *N* stem

The microphoresis is carried out on a very clean microscope slide resting horizontally on acid-cleaned glass rod supports in a humid chamber (Fig. 1[1]). Alternatively a freshly flattened, thin wall glass bulb is used, provided with small electrode cups (Fig. 1). In both cases, analysis is carried out on the lower surface. Atmospheric dust rapidly contaminates an upturned surface and might be analysed in this way[3]. Inverting the surface provides simple and effective dust protection and is convenient for micromanipulation and humidity control.

The chamber *A* (Fig. 1) is constructed from "Pyrex" glass (J. A. Jobling & Co. Ltd., Sunderland, England) strips cemented together with "Araldite 1" cement (Aero Research Ltd., Duxford, Cambridge). It is closed by two sliding lids *B* and a central lid *C*, and is clamped to a 1-cm thick "Perspex" (Imperial Chemical Industries Ltd., London) platform *E* screwed to a microscope vernier stage *F*. The sides of the

chamber admit the electrodes *M* and manipulators *H*. Two 25 s. w. g. platinum wires, moistened with fresh 0.1 N hydrochloric acid are placed in contact with the slide, or are immersed in acid in the electrode cups *K* when bulbs are used. A voltage of 60–210 V can be applied across the electrodes. A "Teepol" (Shell Chemicals Ltd., London) hydrochloric acid film can with this arrangement support a steady current of 0.01 mA or more at approximately 27 V/cm potential gradient. A Goldacre micromanipulator[4] on each side of the chamber holds the micropipettes or glass rods. Polythene sheet covers the platform and chamber. Humidity is controlled by flooding the floor of the chamber with aqueous solution *L* through a 2.5-cm diameter funnel, and wet filter paper strips are also placed at the sides. The solution can be siphoned off into a waste vessel underneath the table through 6-mm diameter glass tubes leaving the back of the apparatus. In this way the chamber is filled or emptied rapidly without being opened. Air or vapour can be drawn or blown into the chamber through a 1-cm i. d. polythene tube attached to a flexible tube (Airothene Ltd., London).

Micromanipulator

A simple micromanipulator can be constructed from glass strips and tubing and possesses some of the qualities of a more elaborate instrument[4, 1]. Its action is based on the movement of ground surfaces greased with paraffin wax/"Vaseline" mixtures, and it is capable of fine movement even under higher powers of the microscope without backlash or vibration. A very firm independent base for the manipulator does not seem necessary for our purpose since both the flat glass surface and the manipulator are fixed to the same stout platform to reduce relative displacements. The manipulator is clamped to the platform and the large horizontal adjustments are preferably made here, leaving the waxed surfaces for finer movements.

Micropipette

A micropipette should be able to deliver a drop slowly, with control, and then release it instantly without sucking back[5]. These requirements can be met by a simple instrument *I* (Fig. 1) adapted from *Malone*[6, 7]. This passes loosely through a tube cemented to the moveable vertical strip of the manipulator. A wax/"Vaseline" film permits it to be rotated smoothly about its axis.

The capillary delivers best vertically to the surface, and sensitivity to teat pressure can be reduced by a longer capillary taper than usual. Drops of roughly the same volume can be rapidly delivered (p. 313) without teat pressure by surface tension alone on touching the surface. Capillary

thickness and surface tension then control the drop volume. The capillary is "rinsed" wherever possible by drawing up the test solution well passed the tip.

Microscope

Two-beam interference fringes are simply obtained in thin transparent films, and in reflexion the similar amplitude of the two interfering beams gives good contrast. A vertical illuminator with collimator side tube (R. & J. Beck & Co. Ltd., London) is used for 2/3–1/6″, and a right angled prism for 2/3–2″ objectives. × 6, 10, 15, and 25 eyepieces are fitted with 0.01–1.0 mm calibrated eyepiece scales. These are best combined with a cross-hair to help in centring a drop rapidly when measuring fringe diameter.

The white light source is a clear double coil lamp with the filament endways to the microscope, provided with an iris diaphragm and two glass heat-filters (Chance Bros. Ltd., London, England). Monochromatic green is obtained from a 100-W mercury vapour lamp (Hanovia Ltd., Slough, England) with iris diaphragm, Ilford colour filter (gelatin film) 807, mercury green/U. V. light absorber Q 805, and two glass heat-absorbers.

Under favourable conditions thin films a few orders thick can be measured to 1/10th fringe[8] or 0.021 μ *real* thickness when aqueous solutions are used. Less than this can be detected by variations of tint in white light (compare[9]). Films of total thickness down to $\sim 0.1\,\mu$ (straw tint) can be observed by this method. Microphoresis is here usually carried out in first-order blue- to orange-tinted films (0.3–0.5 μ) but thinner and thicker films than this have also been used.

Drop Volume

The sensitivity of a microphoretic method might be increased by dilution only, but this may be limited by the sensitivity of the indicator and also by the requirement that volume reduction must correspond with microscope magnification, since the resolving power of the separation depends on the initial spot size. These difficulties might be overcome if a larger drop is concentrated by evaporation on the pipette[10]. Greater sensitivity is possible, however, without reducing the volume at the expense of increasing concentration, and using a very sensitive method for zone detection (p. 310). Since it becomes difficult to calibrate a pipette for minute volumes[11], it seems easier to deliver a drop of the right order and measure the volume accurately *after* delivery. The simple micropipette described above can then be used. The volumes are calculated from the diameter of the circular reflexion interference fringes with mercury green (Fig. 2). The 1–8,000 pl (pl = 10^{-12} l) aqueous drop of

0.015–1.5 μM/ml of 1–6 inorganic salts (p_H 4–7) does not spread out very rapidly on a surface saturated with water, but, as with larger drops[12], conveniently flattens to a fairly stable, and very thin circular lens of volume

$$V = \frac{1}{4}\,\frac{\pi\lambda}{\mu_d}\left(r_1^2 + 2\,r_2^2 + \ldots 2\,r_{n-1}^2 + \frac{3}{2}\,r_n^2 + \frac{1}{2}\,r_{n1}^2\right)\cdot 10^{-5}\ \text{ml}$$

where r_1, r_2, ... r_n is the radius of the innermost, second, ... and outermost fringe, respectively, r_{n1}, the radius when the drop reaches zero

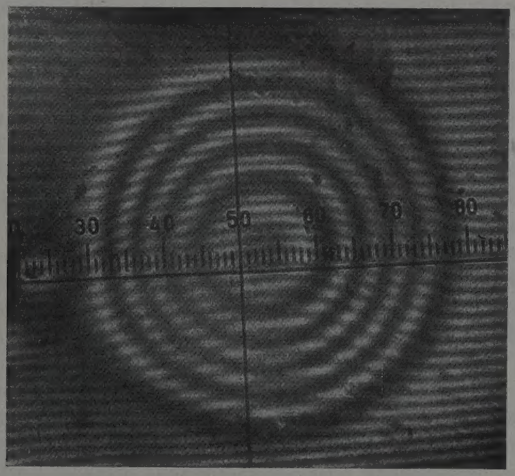


Fig. 2. *Measurement of Drop Volume.* Approx. 1,000 pl drop of 0.5 *M* potassium nitrate solution. Mercury monochromatic green reflexion interference rings. × 62

thickness peripherally, estimated as $r_n + \left(\frac{r_n - r_{n-1}}{2}\right)$, λ the wave length of the light, and μ_d the refractive index of the drop. μ_d was not included in the formula given earlier[1].

For a dilute aqueous drop and mercury green, $\mu_d = 1.33$ and $\lambda = 5{,}461$ Å. U. giving

$$V = 3.225\left(r_1^2 + 2\,r_2^2 + \ldots 2\,r_{n-1}^2 + \frac{3}{2}\,r_n^2 + \frac{1}{2}\,r_{n1}^2\right)\cdot 10^{-5}\ \text{ml.}$$

When the test mixture is disolved in a suitable buffer or other "carrier" solution the drop is even more stable to evaporation or irregular fluctuations. Then correction can be made if the drop is slightly non-circular or slow loss occurs, by measuring fringe separation a number of times alternately across two diameters at right angles and extrapolating the

mean volumes obtained to zero time. In practice, however, this proves laborious and eye-straining when several drops have to be measured directly without photography.

Accurate measurement is possible since the lens is very flat. The height of the drop in Fig. 2, for example, is only 1/1,350 of its diameter. The relative mean deviation of the two diameters is often only 1–3%, and the volume change 0.5–2.0%/min; and this can, if necessary, be corrected by extrapolation.

If the drops are too irregular for the formula to apply, they can be photographed and the volumes obtained from the sum of steps of regular height $\lambda/2$ and areas enclosed by the fringes.

Zone Detection

Concentration differences are commonly observed in microscopy, electrophoresis and chromatography, as light absorption or refractive index changes, measured as "bulk" properties. Sensitivity depends on the depth of solution, and when the separation is carried out in very thin films may be insufficient to detect the small concentration differences often encountered in biological work.

Wettability is a surface property and is therefore not dependent upon bulk thickness. Slight differences can be detected by the "breath figure" test[13,14], and a sensitive modification of this is very suitable for observing microscopic zones. Breath condenses as a continuous film upon a *perfectly* clean glass surface ("black breath figure") giving interference tints in reflected white light. Small variations in the hydrophilic nature of the surface show up as tint differences. More hydrophobic areas show either no visible condensation or a fog of microscopic droplets ("white breath figure") according to the hydrophobicity and humidity. The presence of a monolayer can often be detected by this test.

Inorganic cations are adsorbed on the silica surface principally by cation exchange, and reduce the hygroscopicity according to their ionic potentials and polarizabilities[15]. Heavy metal ions such as Pb^{+2} are highly polarizable and when adsorbed have little residual affinity for water, so that the surface then becomes very hydrophobic.

It is perhaps of especial interest that proteins are strongly adsorbed on a silica surface in weakly acidic solutions[16]. A monolayer of a protein such as egg albumen or bovine serum albumen adsorbed from solution on "Pyrex" glass shows some hydrophobic properties[17] and electrophoretic zones of egg white are shown up from the background by the "breath figure" test[2].

Corresponding to colour-producing reagents, weakly visible zones can be intensified generally or specifically by "hydrophobogenic" (or "hydrophilogenic") reagents[2].

Film

A very thin continuous aqueous film condenses on a *perfectly* clean glass surface provided that the solution wets it sufficiently under the humidity conditions[12]. A further restriction is imposed if endosmotic flow is used for chromatographic separation since many electrolytes reduce the endosmosis on glass[18,19]. A relatively volatile electrolyte is preferred for clean, uniform deposition without flooding and for subsequent removal.

Dilute hydrochloric acid and formic acid are suitable, and a few puffs of the vapour from a bubbler are applied through the side tube in the chamber under standard conditions in the presence of bulk solution. A trace of an additional "supporting" film usually gives better, more uniform and more rapid separations, and increases the range of electrolytes which can be used. "Teepol" forms very uniform films, is stable to acids, and does not form a precipitate with the dilute test solutions. In earlier experiments it was applied to the slide by "rubbing down" to an even monolayer[20] with Whatman 542 filter paper. The cleanest procedure is to apply a *trace* of "Teepol" with a $\sim 3/4$ mm diameter freshly drawn "Pyrex" rod, and spread it with the breath. The "Teepol" does not act merely as an inert "support". It is adsorbed primarily at the glass/aqueous solution interface and the glass then acts as a sodium ion-exchange electrode[18]. The endosmosis is reversed and the rate much increased. This conveniently allows rapid endosmosis with electrolytes present, and is therefore useful for chromatography with endosmotic flow. The "Teepol" may also form complexes with the test mixture cations. Other complex-forming reagents can also be incorporated in the fixed or mobile phase, as in conventional methods.

Glass Slides

All traces of organic matter and alkali are removed by boiling "white" microscope slides in concentrated sulphuric acid/dichromate mixture[14] or preferably in fuming nitric acid/concentrated sulphuric acid[21] and allowing to stand for at least 24 hours. Just before use they are rinsed in distilled water, allowed to drain and the lower surface used for analysis. The film is more uniform if the slides are warmed cautiously in 0.5 N sodium hydroxide followed by warm 1.5 N nitric acid after acid cleaning.

Freshly Blown Glass

Acid treatment tends to remove the surface polish[22], and it is also difficult to keep vessels and solutions contamination free. Freshly blown glass avoids these difficulties, the flame acting as a simple and efficient cleaning agent[13]. A 3-cm diameter thin walled bulb is blown from

7–8-mm o. d. standard wall soda glass tubing together with a 1–1.5-cm diameter bulb on each side. The small bulbs are sucked in to form the electrode cups. One half of the large bulb is flattened in an air/coal gas torch flame, and the other half is opened and the edges fused back. Flats can be readily prepared with practice, are conveniently handled by the stems, and high power microscope observation is possible. The method may prove to be less laborious and more satisfactory than acid cleaning.

Identification, Ionic Migration, R_f and Film Flow

The position of delivery of a drop can often be located by specks or by a scratch from the micropipette, but it is best marked on the upper surface with a diamond object marker (R. & J. Beck & Co. Ltd., London).

Zones can usually be distinguished from artefacts by delivering drops of roughly similar volumes at spaced intervals throughout a run. The zones then fan out from short to long run drops. In this way one experiment gives the best time for a run under given conditions and may reveal very fast and very slow zones. Zones are identified in a few experiments by running simultaneously with single salts.

The film flows through endosmosis, and hydrostatic or surface pressure may also be used for "pure" chromatography[2]. This flow can be measured by the length of the "shadow" produced as the film passes an obstacle introduced as a small scratch or sometimes conveniently present as a dust particle. The sharp "shadow" persists throughout the run and the tip is indicated with the object marker.

From zone migrations and film flow, ionic mobilities or R_f values can be calculated in the usual way.

Zone Area

The area of a zone has been used as a measure of its content in filter paper chromatography under suitable conditions[23]. Since area is also readily measured under the microscope it is used here to estimate the sensitivity. The zones are observed by the "breath figure" test, and their areas outlined on graph paper with a Camera Lucida ("Brittex" Swift–Ives Pattern Model). The graph-paper squares are then calibrated with a stage-micrometer scale. It may sometimes be more convenient to measure the zones from a photograph together with calibrated eyepiece scales or squares.

Estimation of Sensitivity

Since it is difficult to reproduce a run, unknown solutions are interspersed in a standard series in the same run[23]. Several drops of 0.015 to 1.5 μM/ml each of 1–6 cations without "carrier" solution are delivered

each time under equilibrium conditions. Drop volumes are measured, the drops evaporated superficially, and run together after deposition of an acid film. A few runs with the test salts in 0.1 M potassium nitrate "carrier" solution are also included as a check against unsuspected rapid partial evaporation of the drops.

Results and Discussion

Table I summarises the range covered in this series of qualitative and quantitative experiments. Table II records two typical results (Fig. 3) at the upper end of the range with (a) stronger and (b) weaker acid conditions. Mobilities are found from the measured migrations corrected for endosmosis. These values are only approximate because of the uncertainty of the non-uniform potential gradient between the electrodes. However, the calculated mobilities under ionophoretic conditions are of the same order of magnitude as for free solution[24] (Table II).

Table I. Range Covered in Experiments

	Separation covers mm	Zone Diameter	Time of Runs sec
Bulb	0.25–11	0.35–2.3 cm	15–180
Slide	0.25–25	40 μ–0.70 cm	20–360
Magnifications	X 5–10 (hand lens or microscope 2″ X 6) X 375 ($^1/_2$″ X 25)		
Quantitative experiments.	$28.6 \cdot 10^{-6}$ pM–$155 \cdot 10^{-3}$ pM ($1.6 \cdot 10^{-3}$ pg–31.9 pg)		

Under chromatographic conditions, zone area should $\propto$ log spot content[23]. When adsorption is low and ionophoresis and free diffusion predominate, then area should $\propto$ spot content. Most filter paper ionophoresis is complicated by some adsorption[25] and this becomes more important in thin films. Both mechanisms therefore operate in the experiments reported here, and one or the other may predominate. This is evident on comparing rapid and slow zones from the same drop or from runs of various acidity (Fig. 3; also Fig. 2[1]).

In acid films five of the six cations migrate towards the cathode only and "upstream" against the endosmotic flow. Zinc and lanthanum are the most rapid and one zone remains "insoluble" at the origin. Slightly less acid conditions give separations to both electrodes. The zinc zone 1 (Fig. 3*a*) is then much larger than the others, and moves rapidly away from them. In general, fast zones are circular or oval without tailing, and a distinct increase in diameter with both speed and time occurs. The acidity lowers cation adsorption by the glass and adsorbed "Teepol", as well as endosmosis and complex formation with trichloracetic acid.

Table II. Identification and Migration of Cations

Conditions	Units	Ionophoretic and Chromatographic						Units	Chromatographic					
Zone number (as in photograph)		1	2	3	4	5	6		1	2	3	4	5	6
Identification (provisional) .		Zn	La	Fe	Cu	(Pb)	(Ba)*		Cu	Pb	Fe	(Ba or La)	(La or Ba)	Zn*
Migration (uncorrected) ...	cm	0.845	0.174	0.107	0.067	0	0.067	μ	680	420	160	60	0	—
Net migration (to cathode)..	cm	1.240	0.569	0.502	0.462	0	0.329	μ	920	1.180	1.440	1.540	0	—
Ionic mobility (approx; assuming no adsorption) ..	μ/sec/V/cm	5.7	2.6	2.6	2.5	0	2.1	μ/sec/V/cm	0.42	0.54	0.65	0.70	0	—
R_f (assuming no ionophoresis)									0.43	0.26	0.10	0.04	0.01	—
Ionic mobility calc. from refs[24]	μ/sec/V/cm	2.2	3.4	—	2.2	3.1	2.8							

* Off photograph.
( ) Uncertain identification.

Table III. Estimation of Sensitivity

A. 10^{-3} *pg Range*

Ionophoretic Conditions. Fresh blown soda glass flat. Aqueous "Teepol"/trichloracetic acid film. × 115. 1.9 pl drop containing 0.015 μM/ml each cation. Zones numbered and identified by comparison with time sequence runs (e. g. Fig. 3*a*; Table II).

Zone number	Identification	Zone area μ^2	Drop content (each cation)		
Units			10^{-6} pM	10^{-3} pg	No. of Atoms $X\ 10^6$
1	Zn	175	28.6	1.9	17.3
2	La	~ 150	28.6	4.0	17.3
3	Fe	~ 40	28.6	1.6	17.3
4	(Cu)	not measured	28.6	1.8	17.3

Chromatographic Conditions. "White" microscope slides. Dilute aqueous nitric acid film. No "Teepol". × 150. 36.0 pl drop of 0.015 μM Pb/ml in 0.75 M potassium nitrate "carrier".

—	—	5.3	538.0	111.0	375

B. pg Range

Ionophoretic Conditions as A. × 10. 24.2 pl drop containing 1.5 μM/ml each cation. Zones numbered and identified by comparison with time sequence runs (e. g. Fig. 3*b*; Table II).

Units		10^{-4} cm²	10^{-3} pM	pg
1	Zn	213.0	36.0	2.35
2	La	64.5	36.0	5.0
3	Fe	48.8	36.0	1.65
4	(Cu)	1.0	36.0	2.33

Chromatographic Conditions. × 10. 103 pl drop containing 1.5 μM/ml each cation.

1	Pb	9.8	155	31.9
2	Fe	12.4	155	8.7
3	La	8.1	155	21.5
4	(Ba)	18.3	155	21.2
(5 and 6)				

( ) uncertain identification.

Ionophoresis to the cathode and free diffusion therefore predominate over chromatography to the anode under endosmotic flow. Rapidly cation migrating zones therefore spread more rapidly than slower zones, and their mobilities are of the same order as in free solution. Slower cathode-migrating zones (Fig. 3*a*) are much smaller and probably involve both mechanisms.

Slower separations towards the anode take place in very dilute films, and only one zone moves to the cathode (Fig. 3*b*). Adsorption and rapid endosmosis are now favoured, so that chromatography to the anode becomes dominant. Only the largest zone then shows a net cathode migration (off the photograph in Fig. 3*b*). Ionophoresis of *negative* complexes with trichloracetic acid or "Teepol" does not seem to be the

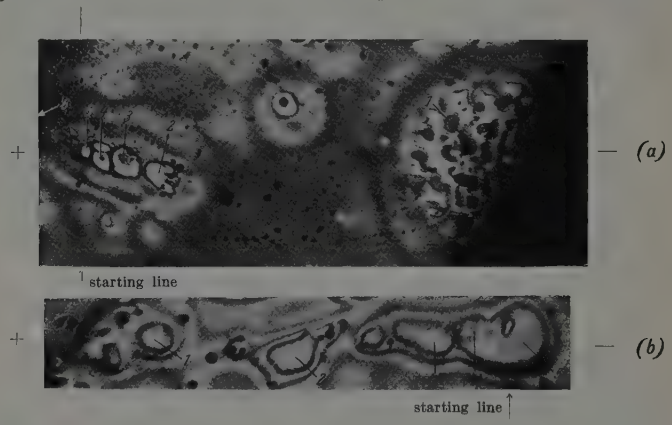


Fig. 3. *Microphoresis of Inorganic Cations.* Reflexion interferometry of "breath figure" of zones. White light. Aqueous "Teepol" trichloracetic hydrochloric acid film. Approx. 0.3 μ thick (first-order blue tint). Zone identification as Table II. (*a*) Ionophoretic and Chromatographic Conditions. $\times 13$. Approx. $75 \cdot 10^{-3}$ pM (4.0—10.0 pg) each cation. Film equilibrated to 1.0 *M* potassium nitrate. 6 zones (one to anode off photograph). Approx. 0.07 mA at 26 V/cm for 140 sec. Endosmosis 27.0 μ/sec. (*b*) Chromatographic Conditions. $\times 134$. Approx. $30 \cdot 10^{-3}$ pM (1.7—4.2 pg) each cation. Dilute film equilibrated to ~ 0.1 *M* potassium nitrate. 5—6 zones (one to cathode off photograph). Approx. 0.06 mA at 26 V/cm for 85 sec. Endosmosis 18.9 μ/sec

dominant cause of anode migration, since the zones remain small and their R_f values do not exceed one. Anode-wise separations appear to be complicated by the presence of the delivered drop, and have to be interpreted with more caution.

Although the cation migration rate in acid films is of the same order as in free solution, the time for *resolution* of microphoretic zones is, of course, much more rapid by a factor equal to the microscopic magnification, because of the smaller initial spot diameter. This high time resolution should find application in the analysis of rapid events[2].

A reliable calibration curve cannot be drawn with the data available, but the order of sensitivity can be obtained. Four results are shown in Table III for comparison under ionophoretic and chromatographic conditions and near the extremes of the quantitative experiments. Ionophoresis is here 40–1,000 times as sensitive as chromatography because of the greater zone spread.

The quantitative experiments cover the range $28.6 \cdot 10^{-6}$ pM to $155 \cdot 10^{-3}$ pM and can be extended in one and probably in both directions. At one end it has been qualitatively extended to thicker films and also to porous glass surfaces[2] to merge with the μg range. At the lower end it becomes convenient to record the results attained in terms of atoms. $28.6 \cdot 10^{-6}$ pM ($1.6–4.0 \cdot 10^{-3}$ pg) contains 17,300,000 atoms, and approaches the theoretical limit for quantitative results ($0.1 \cdot 10^{-3}$ pg[26]). Under favourable conditions it might be possible to extend this further with higher magnifications. Taking $0.8\,\mu$ as the practical limit of resolution of the optical microscope, $0.1 \cdot 10^{-6}$ pM ($6.3–21.7 \cdot 10^{-6}$ pg) of an inorganic cation might then be identified, corresponding to 63,000 atoms.

Acknowledgments

I would like to thank Dr. *J. Stern*, of the Fountain Hospital, London, S. W. 17, for his advice, and Mrs. *A. Turner* for help in preparing the manuscript.

Summary

A quantitative microscopic ionophoretic and chromatographic method is described which is carried out in very thin liquid films ($0.01–10\,\mu$) on a polished microscope slide or freshly blown glass surface. The film incorporates the developing acid as well as additional "supporting" or complex-forming agents. Drop volume and film thickness are measured by two-beam reflexion interferometry. The zones are detected by the "breath figure" test usually observed interferometrically, and zone areas are taken as a measure of their content. An estimated sensitivity of $1.6–4.0 \cdot 10^{-3}$ pg has been attained with several inorganic cations, and runs take 15–180 sec.

Zusammenfassung

Eine quantitative Methode der mikroskopischen Ionophorese und Chromatographie wurde beschrieben, die in sehr dünnen Flüssigkeitsfilmen (0,01 bis $10\,\mu$) auf einem polierten Objektträger oder auf der Oberfläche frisch geblasenen Glases durchgeführt wird. Dieser Film enthält sowohl die Entwicklersäure als auch zusätzliche Trägersubstanzen bzw. komplexbildende Reagenzien. Tropfenvolumen und Filmdicke werden durch Zweistrahlen-Reflexions-Interferometrie gemessen. Die Zonen werden durch den üblicherweise interferometrisch beobachteten „Hauchbild-Test" nachgewiesen und deren Fläche als Maß für ihren Inhalt genommen. Eine Schätzungs-Empfindlichkeit von $1,6 \cdot 10^{-3}$ bis $4,0 \cdot 10^{-3}$ pg wurde mit einigen anorganischen Kationen erreicht. Die Bestimmung dauert 15 bis 180 Sekunden.

Résumé

Description d'une méthode microscopique quantitative ionophorétique et chromatographique applicable à des films liquides très minces ($0,01—10\,\mu$) formés sur une lame porte-objet polie de microscope ou sur une surface de verre récemment soufflé. Le film incorpore l'acide de développement aussi

bien que les réactifs additionnels formant support ou donnant naissance à des complexes. Le volume de la goutte et l'épaisseur du film sont mesurés par interférométrie de réflexion à deux faisceaux. Les zones sont décelées par l'essai de «*breath figure*» que l'on observe habituellement par interférométrie; les aires des zones permettent de mesurer leurs teneurs respectives. On a pu atteindre une sensibilité de $1{,}6—4{,}0 \cdot 10^{-3}$ pg pour différents cations minéraux tandis que la durée des essais variait de 15 à 180 secondes.

References

[1] *B. M. Turner*, Nature **179**, 964 (1957).

[2] *B. M. Turner*, Book, in preparation.

[3] *B. M. Turner*, Nature **180**, 1472 (1957).

[4] *R. W. Goldacre*, Nature **173**, 45 (1954).

[5] *J. A. Reniers*, Anatom. Rec. **56**, 307 (1933).

[6] *R. H. Malone*, J. Pathol. Bacteriology **22**, 222 (1918).

[7] *R. W. Chambers* and *M. J. Kopac*, McClung's Handbook of Microscopical Technique. Ed. *C. E. McClung*. 3rd ed. New York: Hober. 1950. p. 517.

[8] *S. Tolansky*, Multiple Beam Interferometry. Oxford: Clarendon Press. 1948. p. 3.

[9] *E. J. Ambrose*, J. Scient. Instruments **25**, 134 (1948).

[10] *J. E. Edström*, Biochim. Biophys. Acta **22**, 378 (1956).

[11] *P. Kirk*, Quantitative Ultramicroanalysis. New York: Wiley. 1950. p. 27.

[12] *W. B. Hardy*, Phil. Mag. **38**, 49 (1919); *D. H. Bangham* and *Z. Laveris*, Trans. Faraday Soc. **34**, 554 (1938).

[13] *Rayleigh*, Naturc, **86**, 416 (1911); *T. J. Baker*, Phil. Mag. **44**, 752 (1922); *N. K. Adam*, The Physics and Chemistry of Surfaces. 1st. ed. Oxford: Clarendon Press. 1938. p. 175.

[14] *R. Merigoux*, Rev. opt. théor. instr. **16**, 281 (1937).

[15] *L. R. Sonders*, *D. P. Enright* and *W. A. Weyl*, J. Appl. Physics **21**, 338 (1950).

[16] *H. A. Abramson*, *L. S. Moyer* and *M. H. Gorin*, Electrophoresis of Proteins. New York: Reinhold. 1942.

[17] *H. B. Bull*, Arch. Biochem. Biophysics **68**, 102 (1957).

[18] *A. J. Rutgers* and *M. de Smet*, Trans. Faraday Soc. **41**, 758 (1945).

[19] *L. A. Wood* and *L. B. Robinson*, J. Chem. Physics **14**, 721 (1946); *L. A. Wood*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 437 (1946).

[20] *E. N. Dacus*, *F. F. Coleman* and *L. C. Roess*, J. Appl. Physics **15**, 813 (1944).

[21] *M. Dole*, The Glass Electrode. London: Wiley. 1941. p. 82.

[22] *J. C. W. Frazer*, *W. A. Patrick* and *H. E. Smith*, J. Physic. Chem. **31**, 898 (1927); *R. I. Razouk* and *A. S. Salem*, J. Physic. Chem. **52**, 1208 (1948).

[23] *R. P. Fisher* and *D. S. Parsons*, Nature **161**, 764 (1948); *R. L. Reid* and *M. Lederer*, Biochem. J. **50**, 60 (1951).

[24] International Critical Tables **6**, 309 (1929); *B. E. Conway*, Electrochemical Data. Amsterdam: Elsevier. **1952**. pp. **145**, **166**.

[25] *T. K. Sato*, *W. P. Norris* and *H. H. Strain*, Analyt. Chemistry **27**, 521 (1955).

[26] *A. A. Benedetti-Pichler* and *J. R. Rachele*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 233 (1940); *C. L. Wilson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 91.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Über die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium

Von

G. Schöber und V. Gutmann

(Eingegangen am 24. Juli 1957)

Während die polarographische Bestimmung des Lithiums in wäßriger Lösung sehr ungenau ist, erhält man in alkoholischer Lösung glatte Kurven, die eine genaue Ausmessung ermöglichen[1,2]. Der Alkohol (Methanol oder Äthanol) muß sorgfältig gereinigt werden, da z. B. selbst Spuren von Acetaldehyd polarographisch aktiv sind und daher stören.

Vom Rubidium und Cäsium sind die Halbstufenpotentiale bekannt[3], doch ist, wie Versuche zeigten, eine genaue quantitative Bestimmung in rein wäßriger Lösung nicht möglich.

Anknüpfend an einen Hinweis von *Adkins* und *Cox*[4] wurde nun das polarographische Verhalten der genannten Elemente in 80%iger Isopropanollösung untersucht. Dabei zeigte sich, daß das im Handel erhältliche Isopropanol ohne weitere Reinigung herangezogen werden kann. Das als Oxydationsprodukt vorhandene Aceton ist zwar bei geringen Leitsalzkonzentrationen polarographisch aktiv[5], in 0,1-m Tetralkylammonium- oder Lithiumsalzlösungen ergab sich aber selbst bei einem Gehalt von 20% Aceton keine störende Stufe.

Das Halbwellenpotential des Lithiums liegt in 80%iger Isopropanollösung bei — 2,37 V (zwischen 20° und 30°). Die quantitative Bestimmung ist leicht möglich und bis zu 1% genau, da man Kurven mit sehr glattem Grenzstrom und ohne Maximum erhält. Als Leitsalz kann dabei Tetraäthylammoniumhydroxyd in 0,1-m Konzentration verwendet werden.

Rubidium und Cäsium können ebenfalls in 80%iger Isopropanollösung bei Verwendung von Tetraäthylammoniumhydroxyd bestimmt werden, wobei man allerdings, wie in wäßriger oder alkoholischer Lösung[6,7] ein Maximum am Stufenanstieg beobachtet, sofern das Konzentrationsverhältnis zwischen Leitsalz und Depolarisator unter 1 : 100 liegt. Hingegen kann mit Lithiumhydroxyd als Leitsalz in 80%iger Isopropanol-

lösung bei einem Konzentrationsverhältnis von 1 : 50 ohne Beeinträchtigung durch Maxima oder schlechten Grenzstrom gearbeitet werden. Das Halbwellenpotential in dieser Lösung liegt für Cäsium bei — 2,03 V und für Rubidium bei — 1,97 V (zwischen 20° und 30°). Die Genauigkeit der Bestimmbarkeit von Rubidium und Cäsium beträgt 0,5%. Sofern Rubidium und Cäsium gemeinsam in Lösung vorliegen, ist nur ihre Summe bestimmbar. Es kann jedoch die Bestimmung sowohl des Rubidiums als auch des Cäsiums neben Lithium in 0,1-m Tetraäthylammoniumhydroxydlösung von 80%igem Isopropanol sehr genau erfolgen.

Zur Durchführung der Versuche wurde ein Heyrovský-Polarograph der Type V 301 verwendet. Gemessen wurde gegen eine Normalkalomelelektrode mittels der von *Gutmann* und *Schöber*[8] beschriebenen Anordnung. Die günstigste Tropfgeschwindigkeit der Kapillare liegt im stromlosen Zustand bei 7 Sekunden, beim Stufenanstieg sind Tropfgeschwindigkeiten von 2 bis 3 Sekunden zu beobachten.

Zusammenfassung

Die polarographische Bestimmung von Lithium, Rubidium und Cäsium in 80%iger Isopropanollösung wird beschrieben. Für Lithium ist damit eine einfachere, für Rubidium und Cäsium erstmalig eine polarographische Analysenvorschrift ausgearbeitet worden.

Summary

The polarographic determination of lithium, rubidium and cesium in the 80% isopropanol solution is described. This provides a more simple polarographic method for lithium and for the first time there has been worked out a polarographic analytical procedure for rubidium and cesium.

Résumé

Description du dosage polarographique du lithium, du rubidium et du césium en solution isopropanolique à 80%. Le mode opératoire d'analyse polarographique mis au point est plus simple que les précédents en ce qui concerne le lithium et est décrit pour la première fois pour le rubidium et le césium.

Literatur

[1] *I. Zlotowsky* und *I. M. Kolthoff*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 473 (1942).
[2] *I. Zlotowsky* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1297 (1942).
[3] *J. Heyrovský* und *D. Ilkovic*, Coll. Czech. Chem. Comm. **7**, 198 (1935).
[4] *H. Adkins* und *F. W. Cox*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1151 (1938); **61**, 3364 (1939).
[5] *M. B. Neimann* und *Z. V. Markina*, Zavodskaya Lab. **13**, 1177 (1947).
[6] *V. Majer*, Z. analyt. Chem. **92**, 401 (1933).
[7] *K. Abresch*, Angew. Chem. **48**, 683 (1935).
[8] *V. Gutmann* und *G. Schöber*, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

Aus dem Mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden

Bestimmung von Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in einer Einwaage nach dem Vorbild der Mikromethode von W. Schöniger

Von

M. Boëtius, G. Gutbier* und H. Reith

(Eingegangen am 5. August 1957)

Nach der Schönigerschen Methode zur Bestimmung von Schwefel und Halogen in organischen Verbindungen wird die auf ein aschefreies Filter eingewogene Substanz am Platinnetz im sauerstoffgefüllten Erlenmeyerkolben verbrannt. Nach Absorption der Verbrennungsgase mittels einer im Erlenmeyer befindlichen alkalischen Lösung werden die Halogene bzw. der Schwefel maßanalytisch bestimmt[1].

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor bzw. Brom ist bisher nach der Schönigerschen Methode nur dann möglich gewesen, wenn die zu verbrennende Substanz stickstofffrei war. In diesem Falle wird in der Absorptionslösung die Gesamtazidität von entstandener Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäure bestimmt und anschließend der Chlorid- bzw. Bromidgehalt nach *Vieböck* festgestellt[2].

Da sich diese elegante Schnellmethode auch in unserem analytischen Laboratorium gut bewährt hat, wir aber fast nur stickstoffhaltige Substanzen zu analysieren haben, mußten wir nach Möglichkeiten suchen, auch in solchen Verbindungen nach dieser Methode den Schwefel und die Halogene gleichzeitig, das heißt mit einer Einwaage bestimmen zu können. Es mußten hierbei Verfahren gefunden und miteinander kombiniert werden, deren Durchführung von anwesender Salpetersäure nicht gestört wird. Anderseits mußten die Verfahren so auserwählt werden, daß eine gegenseitige Beeinflussung oder Störung nicht eintreten durfte.

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Chlor bzw. Brom

Während *Schöniger* bei der Schwefelbestimmung die komplexometrische Titration anwendet, führen wir eine von *Geyer* beschriebene Sulfat-

* Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung Rostock 23. bis 25. Mai 1957.

titration mit Bariumchlorid und alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator mit Erfolg durch[3]. Wird anstelle des Bariumchlorids eine 0,02-m Bariumnitratlösung verwendet, so kann an die Sulfattitration die Bestimmung von Halogen angeschlossen werden. Die von *Schöniger* angewendete Methode nach *Vieböck* eignet sich hier nicht, da der Indikator der Schwefelbestimmung die Vieböcksche Halogentitration stört. Gute Ergebnisse wurden durch Kombination der Geyerschen Methode mit der Halogentitration nach *Volhardt* erzielt. Den Endpunkt der Geyerschen Sulfattitration erkennt man am Farbumschlag des Indikators nach Rosa. Die nur in essigsaurer Lösung beständige Rosafärbung schlägt bei Zusatz salpetersaurer Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung nach Gelb um und wird bei der anschließenden Silberhalogenidfällung vom Niederschlag adsorbiert. Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: der Erlenmeyerkolben wird mit 5 ml 0,5-n NaOH und 4 bis 5 Tropfen schwefelsäurefreiem, 30%igen Wasserstoffperoxyd beschickt. Nach Verbrennung der Substanz werden die Verbrennungsgase absorbiert, indem man den Verbrennungskolben etwa 10 Minuten gut schüttelt. Dann entfernt man den Stopfen, spült das Platinnetz mit bidestilliertem Wasser gut ab und erhitzt zur Zerstörung des H_2O_2 2 Minuten zum Sieden. Anschließend versetzt man die Lösung mit 3 ml Essigsäure, die man sich aus 210 ml Eisessig und 300 ml H_2O bereitet und erhitzt eine weitere Minute zur Vertreibung der Kohlensäure. Zur abgekühlten Lösung werden 10 ml Methanol und 3 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium in Wasser zugegeben, wodurch die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Der Methylalkohol hat hierbei die Aufgabe, die nun folgende $BaSO_4$-Fällung zu beschleunigen. Mit 0,02-m $Ba(NO_3)_2$-Lösung wird nun bis zum Farbumschlag nach Rosa titriert. Anschließend werden 5 ml salpetersaurer Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung zugesetzt und das Halogen durch Zugabe von 10 ml 0,02-n Silbernitratlösung ausgefällt. Das überschüssige Silbernitrat wird mit 0,02-n Ammoniumrhodanid zurücktitriert.

Während bei der Chlorbestimmung gute Werte erhalten wurden, lagen bei der Titration des Broms die Ergebnisse jedesmal etwa 1% über dem theoretischen Wert. Aus diesem Grunde wurde ein empirischer Faktor eingeführt, der schließlich zu richtigen Ergebnissen führte. Dieser Faktor betrug für eine 0,02-n $AgNO_3$-Lösung 1,569 gegenüber dem theoretischen von 1,589.

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Jod

Wird eine jodhaltige Substanz verbrannt, so liegt nach Absorption der Verbrennungsgase das Jod in der Lösung als Jodid und Jodat vor. Es erhob sich zunächst die Frage, ob es in einer schwefel- und jodhaltigen Substanz möglich ist, den Schwefel nach der soeben beschriebenen

Geyerschen Methode zu bestimmen. Denn einerseits werden bei entsprechender Konzentration die Jodationen durch Bariumionen als Bariumjodat ausgefällt. Anderseits wird bekanntlich in saurer Lösung Jodat von Jodid zu Jod reduziert.

Beide Reaktionen würden den Verlauf der Bestimmung stören und Fehlergebnisse liefern. Zahlreiche Versuche bestätigten, daß diese Reaktionen nicht eintreten. Die Konzentration der Jodat- und Bariumionen ist zu gering, um eine Bariumjodatfällung herbeizuführen. Eine Jodausscheidung beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure findet nicht statt, da die Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure zu gering ist. Dadurch war es möglich, der Geyerschen Sulfattitration die Jodbestimmung nach *Leipert* anzuschließen und somit Schwefel und Jod in einer Einwaage zu bestimmen[4].

Die Bestimmung wird wie folgt durchgeführt: Man verwendet wieder 5 ml 0,5-n NaOH und 4 bis 5 Tropfen 30%iges H_2O_2 und bestimmt den Schwefel wie bereits oben beschrieben. Nach der Titration des Schwefels werden zur Lösung 15 ml Bromeisessiglösung zugegeben. Den Überschuß an Brom reduziert man mit Ameisensäure. Nach Zugabe von KJ und 6 ml 2-n H_2SO_4 wird das ausgeschiedene Jod mit 0,02-n Natriumthiosulfat titriert.

Tabelle 1

Substanz	ber.		gef.	
	% S	% Cl	% S	% Cl
Thiophthalsäureanhydrid + Benzidin · HCl	19,50	27,58	19,70 19,38	27,48 27,44
Thioharnstoff + Chlorhydroxybenzoesäure	42,07	20,55	42,03 41,77	20,77 20,64
Thiosinamin + Chloranil	27,36	57,68	27,23 27,55	57,41 57,50

Tabelle 2

Substanz	ber.		gef.	
	% S	% Br	% S	% Br
Thiosinamin + Bromdinitrobenzol	27,36	32,35	27,36 27,59	32,10 32,20
Sulfocarbanilid + Bromdinitrobenzol	14,20	32,35	13,96 14,08	32,60 32,35
Thioharnstoff + p-Brombenzoesäure	42,07	39,85	41,94 41,87	39,96 40,01
Sulfocarbanilid + Dibrombenzol	14,02	67,73	14,16 14,16	67,76 67,94

Tabelle 3

Substanz	ber.		gef.	
	% S	% J	% S	% J
Thiosinamin + Jodoform	27,36	96,70	27,15 27,10	96,97 96,74
Thioharnstoff + Di-Jodsalicylsäure	42,07	65,15	42,00 42,06	65,22 65,36
Sulfocarbanilid + Di-Jodsalicylsäure	14,02	65,15	14,11 14,22	65,10 64,98

Die vorstehenden Tabellen zeigen einige Ergebnisse von Schwefel- und Halogenbestimmungen stickstoffhaltiger Substanzen. Mangels genügender Auswahl von Testsubstanzen wurden einfachere organische Verbindungen miteinander eingewogen.

Die bereits von *Schöniger* angegebene Fehlergrenze von $\pm 0{,}3\%$ konnte auch hier eingehalten werden.

Zusammenfassung

Nach der Schönigerschen Methode ist die gleichzeitige Bestimmung des Schwefel- und Halogengehaltes bisher nur dann möglich gewesen, wenn die Substanz frei von Stickstoff war. Es wird beschrieben, wie durch Kombination verschiedener maßanalytischer Verfahren Halogen (Cl, Br, J) und Schwefel in allen organischen Verbindungen nach der Schönigerschen Methode mit einer Fehlergrenze von $\pm 0{,}3\%$ bestimmt werden können.

Summary

According to the *Schöniger* method, the concurrent determination of sulfur and halogen has hitherto been possible only if the sample is free of nitrogen. It is shown how a combination of various titrimetric procedures makes it possible to determine halogen (Cl, Br, I) and sulfur in all organic compounds by the *Schöniger* method with a limit of error of $\pm 0.3\%$.

Résumé

La détermination simultanée du soufre et des halogènes par la méthode de *Schöniger* n'est applicable que lorsque la substance ne contient pas d'azote. L'auteur décrit comment il est possible de déterminer simultanément les halogènes (Cl, Br, I), et le soufre dans toutes combinaisons organiques avec une limite d'erreur de $\pm 3\%$par l'association de techniques titrimétriques diverses.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **42**, 123 (1955).
[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **43**, 869 (1956).
[3] *R. Geyer*, Z. analyt. Chem. **146**, 174 (1955).
[4] *Th. Leipert*, Biochem. Z. **261**, 436 (1933).

Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

The Anion-Exchange Separation of Tin and Antimony

By

Joseph Dawson and **Robert J. Magee**

With 1 Figure

(Received September 20, 1957)

Numerous procedures are known for the estimation of tin and antimony[1] based on different principles. Almost all of these procedures are difficult, time-consuming and, in the experience of the authors, unsatisfactory. Since it was desired to develop an analytical method for these elements which was simple in operation, rapid, and capable of wide application, attempts were made to find a new method for separation based on ion-exchange.

References given in the literature to the ion-exchange behaviour of tin and antimony are few in number[2–5]. Investigations were first carried out on cation-exchange resin but, although antimony and tin exchanged readily, no clear-cut separation of these elements could be achieved by chromatographic elution. It was decided, therefore, to investigate anion-exchange resins, with the possibility of exploiting complex-formation of these elements using as eluant a solution of citric acid, oxalic acid or some other suitable complexing medium.

Shortly after this decision was made, *Smith* and *Reynolds*[6] reported an anion-exchange separation of tin and antimony (and tellurium), using 0.1 *M* oxalic acid solutions at a p_H less than 1.4, as eluant on the anion-exchange resin Dowex-1. At that time Dowex-1 resin was not available to us and we carried out investigations using a corresponding anion-exchanger, Amberlite IRA 400. However, in the range investigated, it was found that cross-contamination for the tin and antimony occurred and attempts to separate relatively large amounts failed.

Recently, since we concluded our work on tin and antimony, the separation of these elements (and arsenic) by anion-exchange has been reported by *Klement* and *Kuhn*[7]. The elements as complex sulphide-

anions were exchanged with Amberlite IRA 400 in the OH-form and eluted chromatographically by potassium hydroxide of increasing concentration. We have not investigated this separation closely.

This paper describes the results of our investigations and outlines a procedure for the separation of tin and antimony by anion-exchange.

Investigations

A number of distribution experiments were carried out using tartaric, oxalic, citric and malonic acids as complexing eluants to determine the degree of exchange with the resin. Malonic acid was found to be superior to the other reagents tried and figures obtained in the distribution experiments are here reproduced.

To allow the separations to be followed, ^{113}Sn and ^{124}Sb tracers were used. Both elements were assayed by counting. In addition it was found necessary to oxidise the tin and the antimony to the higher-valent states. The resin, Amberlite IRA 400, was converted to the malonate form.

Determination of Distribution Coefficients

Weighed amounts of resin dried at 105° were shaken for at least 18 hours with 3 per cent malonic acid solutions (adjusted to different p_H values with ammonia) containing radioactive tin and antimony. The supernatant liquid after each experiment was removed and assayed by counting. From the values obtained the distribution coefficients at different p_H values were calculated. These are shown in Table I.

Table I

p_H	1	2	3	4	5
K_dSn	23.3	96.8	152	164	150
K_dSb	17.1	22.4	22.4	6.4	5
$\alpha = \frac{K_d\text{Sn}}{K_d\text{Sb}}$	1.3	4.3	7	25.6	30

The distribution coefficient

$$K_d = \frac{M_s}{M_l} \cdot \frac{\text{Volume of solution } (V)}{\text{mass of resin } (m)}$$

where M_s = fraction of ion in the resin phase and M_l = fraction of ion in the liquid phase.

Values above p_H 5 were not considered to be satisfactory because of the effect of hydrolysis at these higher p_H values.

From the table, the degree of separation (α) is seen to be a maximum at p_H 5. To avoid any effect of hydrolysis however, it was decided to operate the columns at a p_H below 5; p_H 4.8 was selected. In these batch

experiments equilibrium was obtained in 18 hours. By applying this batch data to column operation[8], the elution volumes expected may be calculated as below.

Column 1.0 $cm^2 \times 43$ cm.

Weight of resin in column = 16.2 g

p_H 4.8.

Liquid phase of this column or "free volume" $(V) = 43 - \frac{16.2}{0.67} =$ = 18.8 ml.

If ratio M_s/M_l is designated C, then $C = K_d \cdot m/v$.

Substituting the data for p_H 5.0 from Table I,

$$C_{Sn} = 150 \cdot \frac{16.2}{18.8} = 129.2,$$

$$C_{Sb} = 5.0 \cdot \frac{16.2}{18.8} = 4.3.$$

Therefore, Sb would be expected to show an elution peak about 4.3 V or 80.8 ml, while Sn should not show its elution peak until the volume 129.2 V or 2430 ml was reached.

Experiments carried out under these conditions showed good agreement with calculations. The figures obtained above refer to equilibrium conditions. It appeared to us however, that, since the value of $K_{d\,Sn}$ was large and $K_{d\,Sb}$ was small, it might be possible to operate the column under non-equilibrium conditions and achieve a rapid separation. This was, indeed, found to be the case. Antimony may be eluted rapidly by means of malonic acid solution while tin exchanges with the resin and remains fixed. The experimental details of this separation are described below.

Preparation of the Exchanger

Grind the resin Amberlite IRA 400 or — 410 in a mortar and sieve it using particles in the range 50–72 mesh. Place the sieved resin (OH-form) in a 3 per cent malonic acid solution and allow to stand for 3 hours: this operation converts the resin to the malonate form. Decant the resin as a slurry into the resin column, allow to settle, and wash with distilled water until just neutral to litmus.

Preparation of the Test Sample

Oxidise the metals to the higher valency state by means of the chlorate or perchlorate method as follows. Add 1 to 2 g of potassium chlorate or perchlorate to a strongly acid test solution. Set aside for 5 minutes and heat to boiling to remove excess chlorine. Now bring the volume of the oxidised test solution to about 10 ml and add 2–3 g of malonic acid, followed by 9 N ammonium hydroxide until the p_H is adjusted to 4.8.

Note

Should precipitation of the hydroxides of the elements occur during the p_H adjustment, the cause is most often incomplete oxidation. It is advisable to approach the required p_H from the acid rather than from the alkaline side.

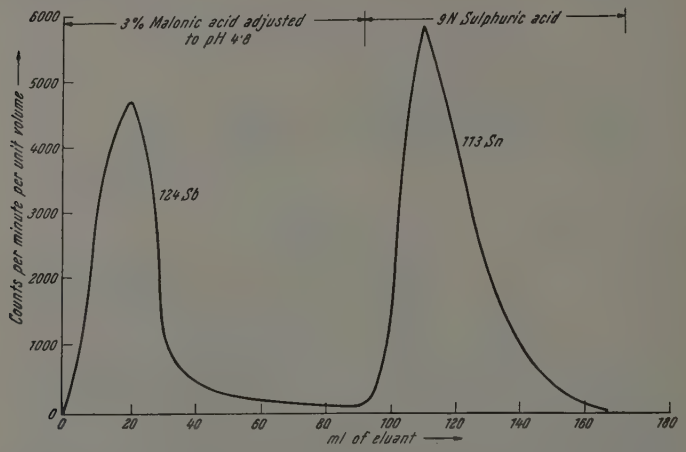


Fig. 1. Separation of antimony and tin. 1.0 cm^2 · 30 cm Amberlite IRA 400 (mesh 50—72) column. Flow rate *a* antimony 0.5 ml/min, *b* tin 1 ml/min

Operation of the Column

Transfer the prepared test solution to the resin column with the minimum disturbance of the resin particles. Wash out the containing vessel with three 1-ml portions of malonic acid solution and take the solution and washings on to the column at such a rate that the whole operation lasts 20 minutes. Leave the column undisturbed for 15 minutes and then elute with malonic acid solution buffered to p_H 4.8 at 0.5 ml/min/cm^2.

The first 120 ml of eluate contain all the antimony. Now change the eluate to 9 *N* sulphuric acid and increase the rate of elution to 1 ml/min/cm^2. All the tin is found in 100 ml of this eluate.

Fig. 1 represents the elution curves obtained for the two species in a typical run.

Summary

A method is outlined for the anion-exchange separation of tin and antimony using malonic acid as eluant. In the presence of this acid these elements form anionic complexes, the tin being held by the resin

while the antimony passes rapidly through the column. Investigations of the ion-exchange equilibria are included and show that the separation factor is high.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Trennung von Zinn und Antimon durch Anionenaustausch und Elution mittels Malonsäure wird beschrieben. In deren Gegenwart bilden diese Elemente Anionenkomplexe; das Zinn wird vom Austauscher gebunden, während das Antimon rasch durchläuft. Untersuchungen über das Austauschgleichgewicht ergeben einen hohen Trennungsfaktor.

Résumé

Description d'une méthode pour la séparation par échange d'anions de l'étain et de l'antimoine avec emploi de l'acide malonique comme éluant. En présence de cet acide, les éléments cités forment des complexes anioniques, l'étain étant retenu par la résine tandis que l'antimoine traverse rapidement la colonne. Des recherches effectuées sur les équilibres d'échanges d'ions montrent que le facteur de séparation est élevé.

References

[1] *W. F. Hillebrand, G. E. Lundell, H. A. Bright* and *J. I. Hoffman*, Applied Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1953. *A. A. Benedetti-Pichler*, Essentials of Quantitative Analysis. New York: Ronald Press. 1956. p. 542. *H. Holness*, J. Soc. Chem. Ind. **67**, 238 (1948).

[2] *K. Kimura, N. Saito, H. Kakihana* and *T. Ishimori*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **74**, 305 (1953); Chem. Abstr. **47**, 9850 (1953).

[3] *Yu. Yu. Lure* and *N. A. Filippova*, Zavodskaya Lab. **14**, 159 (1948); Chem. Abstr. **42**, 8696 (1948).

[4] *A. B. Minder, M. E. Gilwood* and *G. H. Saunders*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **43**, 1079 (1951).

[5] *D. B. West, R. F. Evans* and *K. Becker*, Amer. Soc. Brewing Chemists Proc. **1950**, 107.

[6] *G. W. Smith* and *S. A. Reynolds*, Analyt. Chim. Acta **12**, 151 (1955).

[7] *R. Klement* and *A. Kuhn*, Z. analyt. Chem. **152**, 146 (1956).

[8] *A. J. P. Martin* and *R. L. M. Synge*, Biochem. J. **35**, 1385 (1941).

The Determination of Antimony, Tin and Lead

By

Joseph Dawson and Robert J. Magee

(Received September 20, 1957)

In the course of some years' experience determining the metals antimony, tin and lead in white metals and tin-base alloys, it became evident that conventional methods[1,2] were time-consuming, and often yielded results with a wide spread. In the preceding paper[3], we reported a procedure for the anion-exchange separation of tin and antimony. Further investigations have shown that this procedure is capable of providing the basis of a method for the determination of tin, antimony and lead in alloys containing them. All three elements are determined finally by colorimetric methods.

The Ion-Exchange Separation

Preparation of the Resin

A Pyrex glass tube 75 cm long and 1 cm in internal diameter, fitted with a stop-cock at its lower end and with the upper end modified into a type of reservoir, is used to contain the exchanger. This is prepared by grinding up Amberlite IRA-400 or -410, sieving, and using particles in the range 50–72 B. S. S. mesh.

The sieved resin (OH form) is then placed in 3% malonic acid solution and allowed to stand, with intermittent stirring for 3 hours, thus converting the resin into the malonate form. It is then poured into the column and washed with distilled water until the liquid is just neutral to litmus.

Preparation of the Test Sample

The elements for the investigation were prepared by dissolving tin metal in concentrated hydrochloric acid, antimony metal in aqua regia, and lead nitrate in water and acidifying. For complete separation antimony and tin must be in the higher valency states. This is achieved by adding 1 to 2 g of potassium chlorate or perchlorate to the acid test

solution, allowing to stand for 5 minutes and then gently heating the solution almost to boiling to remove excess chlorine. The volume of the oxidised solution is now made up to about 10 ml, 2 to 3 g of malonic acid are added and the solution is adjusted to p_H 4.8 by means of 9 *N* ammonium hydroxide.

Operation of the Column

The prepared test solution is transferred to the resin column (a column of resin 1 $cm^2 \times 30$ cm is convenient) with the minimum disturbance of the resin particles. The vessel containing the test solution is washed out with three 1-ml portions of 3 per cent malonic acid solution, and the solution and washings are taken on to the column at a rate such that the whole operation takes 20 minutes. After allowing to stand for 15 minutes, elution is carried out with malonic acid solution buffered to p_H 4.8, at 0.5 ml/min/cm^2.

The first 120 ml of eluate which contain all the antimony are collected and made up to 250 ml with water.

Determination of Antimony

The procedure of *McChesney*[4] and *Wyatt*[5] based on the absorptiometric determination of the element as iodoantimonate was found to be very satisfactory, although investigations showed that the Rhodamine-B method of *Ward* and *Lakin*[6] was accurate and reproducible, particularly for microgram amounts. The iodoantimonate method was successful over the whole range of concentrations used and was, therefore, adopted throughout.

The basis of the method is the formation of potassium iodoantimonate whose solution in sulphuric acid shows an absorption maximum at 425 nm. The method is accurate and reproducible, the colour is stable and p_H conditions are not too critical. To remove free iodine which would otherwise cause interference, ascorbic acid was found to be most suitable.

Procedure

Reagents:

10 *N* Sulphuric acid standardised.

Potassium iodide-ascorbic acid reagent: Dissolve 15 g of potassium iodide and 2.5 g of ascorbic acid in water and dilute to 100 ml. The reagent keeps for a few days in a dark-coloured bottle but is better prepared fresh for use.

Standard antimony sulphate solution: Dissolve 0.100 g of finely powdered metallic antimony in 27 ml of concentrated sulphuric acid, cool to room temperature, and dilute carefully to 100 ml. Dilute 10 ml

of this solution with standardised 10 *N* sulphuric acid to 100 ml in a graduated flask.

1 ml of this solution ≡ 100 μg Sb.

Determination of Antimony in the Test Solution

Place 10 or 20 ml of the antimony-containing solution from the ion exchange column in a 50 ml graduated flask. To this add 4.5 ml of concentrated sulphuric acid, mix the whole well and dilute with water to approximately 25 ml. After cooling carefully to room temperature, add 20 ml of potassium-iodide-ascorbic acid reagent and dilute the mixture to the mark with water. Allow the solution to stand for 10 minutes and shake thoroughly. Measure the optical density on the "Spekker" Absorptiometer in a 2-cm cell using Kodak No. 543 violet filters.

From aliquots of the standard antimony solution equivalent to 0, 100, 200, 300, 400 and 500 μg antimony prepare a calibration curve in the same manner. From this curve calculate the amount of antimony in the test solution.

Determination of Tin

After the removal of the antimony-containing solution, 9 *N* sulphuric acid is used to elute tin at a rate of 1 mml/in/cm^2. All the tin is found in the first 100 ml of eluate and this is diluted to 250 ml with water.

The solution obtained by this method contains tin as stannic tin in sulphuric acid. Both of the latter conditions place a restriction on the usual methods[7–9] for determining this metal and it was, therefore, necessary to investigate methods to suit the conditions.

The most successful method found was one depending on the formation of a tin iodide complex in a manner similar to the procedure for antimony. This iodide complex is then extracted into an 8-hydroxyquinoline solution in chloroform and the optical density is determined on the "Spekker" Absorptiometer. The method is accurate and reproducible, the colour is stable for several hours and p_H of extraction is not too critical.

Procedure

Reagents:

5 *N* Sulphuric acid standardised.

Potassium iodide-ascorbic acid reagent.

9 *N* Ammonium hydroxide solution.

8-hydroxyquinoline reagent: 0.1 per cent in chloroform. Prepare fresh each day.

Standard tin solution: Dissolve 0.1 g of metallic tin by warming with 20 ml of concentrated hydrochloric acid. Cool, and dilute with water in a graduated flask. Measure 10 ml of this solution into a beaker,

add 10 ml of 1 : 1 sulphuric acid and evaporate to strong white fumes of sulphuric acid. Cool, add carefully 60 ml of water. Cool to room temperature and dilute to 100 ml in a graduated flask.

1 ml of this solution $\equiv 100\,\mu g$ Sn.

Determination of Tin in the Test Solution

Place 10 or 20 ml of the test solution from the ion-exchange column in a flask, adjust the p_H carefully to 7 by means of ammonium hydroxide and add 2 ml of 5 *N* sulphuric acid.

After mixing thoroughly and cooling to room temperature, add 10 ml of potassium iodide-ascorbic acid reagent and transfer the contents to a separating funnel. From a burette add 15.0–25.0 ml of 0.1% 8-hydroxyquinoline reagent (for amounts less than $100\,\mu g$, 15 ml of the reagent is sufficient) and shake the mixture vigorously for 3 to 4 minutes. Allow the two phases to separate and run the chloroform layer through a dry filter paper into a dry container. Measure the optical density of this solution on the "Spekker" Absorptiometer using Kodak No. 543 and Wratten No. 2 filters in conjunction with the mercury vapour lamp.

From a calibration curve prepared in the same way from the standard tin solution, determine the amount of tin in the test solution.

The Determination of Lead

In order to permit the determination of this element in alloys its behaviour on the ion-exchange column was examined. It was found that, under the conditions indicated above for antimony and tin, the lead does not exchange with the resin, being found in the eluate with antimony. When, therefore, lead and antimony are sought the first 120 ml of eluate taken for antimony also contains all the lead.

Many methods are available for the determination of lead but, in the choice of method, consideration had to be given to the fact that antimony could possibly be present.

Of the methods investigated, the dithizone method[10,11] was found to be the most satisfactory under the existing circumstances. This method is based on the extraction of lead from an alkaline cyanide medium into a chloroform solution of dithizone and measuring the brick-red coloration produced on the "Spekker".

Procedure

Reagents:

10 per cent *w/v* potassium cyanide solution.

Ammonia-cyanide-sulphite reagent: Dilute 350 ml of 0.88 ammonium hydroxide and 30 ml of 10 per cent potassium cyanide solution to 1 litre and dissolve 1.5 g of sodium sulphite in the solution.

Standard lead solution: Dissolve 0.160 g of lead nitrate, previously dried to constant weight at 160° C, in 100 ml of water acidified with nitric acid. Take 10 ml and dilute to the 100 ml mark in a graduated flask.

1 ml of this solution $\equiv 100\,\mu g$ Pb.

Hydroxylamine hydrochloride: Dissolve 20 g in 100 ml of water.

Dithizone (Diphenylthiocarbazone): 0.01 per cent in chloroform. Prepare fresh each day.

Determination of Lead in the Test Solution

Place 10 or 20 ml of the test solution from the ion-exchange column in a flask and dilute to approximately 25 ml with water. Add 75 ml of ammonia-cyanide reagent and transfer the mixture to a separating funnel. From a burette add 25.0 to 50.0 ml (depending on the expected lead concentration) of dithizone reagent, shake the solution for 90 seconds, and allow the phases to separate. Filter the bottom organic phase through a dry filter paper into a clean, dry container. Measure the optical density of the solution on the "Spekker" Absorptiometer using Kodak No. 549 blue-green filters in conjunction with the tungsten lamp. From a calibration curve prepared in the same way from the standard lead solution, determine the amount of lead in the test solution.

Under the conditions described dithizone does not react with antimony, which therefore causes no interference with the determination. Copper, however, under these conditions does form a complex with dithizone but, for small amounts, reduction with hydroxylamine hydrochloride before addition of alkali cyanide completely suppresses the interference due to this element. Large amounts of copper cannot be completely suppressed in this way and must be reduced or removed before carrying out the lead determination. To do this the following procedure is employed. Adjust the p_H of the solution containing copper, lead (and antimony) to between 2 and 2.5 by means of dilute sulphuric acid. Add 50 ml of 0.1% 8-hydroxyquinoline reagent and shake the mixture for 1 minute. Copper is extracted into the organic layer (if the p_H of the solution is greater than 5 during extraction, lead will also be extracted). The aqueous phase may now be used for the determination of lead and antimony in the manner described.

Synthetic Mixtures

As a final test on the proposed method, some "unknown" mixtures were analysed by one of us (J. D.). The results are shown in Table I. All quantities are expressed in milligrams.

The high value obtained for antimony in No. 5 was thought to be due to the large amount of copper present, despite the fact that extraction

Table I

No.	Lead		Antimony		Tin		Copper	
	Given	Found	Given	Found	Given	Found	Given	Found
1	*5*	4.9	*2*	2	*3*	3	—	
2	*10*	10	—	—	*1*	1	*10*	Not
3	—	—	*1*	1	*10*	10	*10*	Determined
4	*2*	1.9	*10*	10.15	*1*	1	—	
5	*10*	9.8	*1*	1.5	—	—	*40*	

of the element had been carried out. Although this mixture was repeated three times the figure for antimony was not improved. Subsequent experiments have indicated that the copper content should not be more than about twice the antimony content, as a safe limit, if the value for the latter is to be true and precise.

The results are considered to be satisfactory.

Application of the Method to the Analysis of Alloys

The method was now applied to the analysis of antimony, tin and lead in various alloys.

0.1 g of the alloy was dissolved in aqua regia and 1–2 g of potassium chlorate or perchlorate were added to the cold solution: the chlorine liberated oxidises the tin and antimony to the higher valency states. The solution was then heated to boiling to remove excess chlorine. A yellow solution may persist but this is removed on addition of ammonium hydroxide solution at a later stage in the procedure. The solution was now cooled and the volume made up to 100 ml in a graduated flask by means of 5 *N* hydrochloric acid. A 10-ml portion of this solution was applied to the ion-exchange column and the procedure carried out as described above for antimony, tin and lead.

The results for some alloys are given in Table II. All figures refer to percentages of the constituents.

Table II

	Lead		Antimony		Tin		Copper
	Present	Found	Present	Found	Present	Found	Present
White Metal No. 1	*59.8*	1. 60.8 2. 60.7	*19.9*	20.1	*20.3*	20.0	*Nil*
White Metal No. 5	*79.4*	79.73	*13.2*	13.13	*7.4*	7.8	*Nil*
Alloy X. 10		4.8	*9.0*	8.6	*83.03*	83.0	*5.22*
Alloy X. 14		0.44	*9.18*	8.7	*85.33*	85.11	*5.32*

The values listed under "present" for antimony and tin refer to "average analyses" prepared by the Bureau of Analysed Samples Ltd. No reliable figures were available for lead in alloys X. 10 and X. 14; in the other alloys, the figures refer to "average analyses" obtained by classical methods.

In the alloys X. 10 and X. 14 it was not necessary to extract copper before determining the antimony and lead. Reduction of the copper by the addition of hydroxylamine hydrochloride was sufficient.

Summary

A method is outlined for the determination of antimony, tin and lead based on an ion-exchange separation of antimony and tin. All three metals are determined colorimetrically, antimony as iodoantimonate, tin as iodostannate, and lead with dithizone. The method is accurate and reproducible: it has been applied successfully to the analysis of a number of White Metals and Tin-base alloys.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei beschrieben, die auf der Trennung von Antimon und Zinn durch Ionenaustausch beruht. Alle drei Metalle werden kolorimetrisch bestimmt: Antimon als Jodantimonat, Zinn als Jodstannat und Blei mit Dithizon. Das Verfahren ist genau und gut reproduzierbar. Es wurde mit Erfolg zur Analyse einer Anzahl von Weißmetallproben und Zinnlegierungen verwendet.

Résumé

Description d'une méthode de dosage de l'antimoine, de l'étain et du plomb fondée sur la séparation par échange d'ions de l'antimoine et de l'étain. Ces trois métaux sont dosés par colorimétrie, l'antimoine sous forme d'iodoantimoniate, l'étain sous forme d'iodostannate et le plomb à l'aide de la dithizone. La méthode est exacte et reproductible: elle a été appliquée avec succès à l'analyse d'un certain nombre de métaux blancs et d'alliages à base d'étain.

References

[1] *W. F. Hillebrand, G. E. Lundell, H. A. Bright* and *J. I. Hoffman,* Applied Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1953.

[2] *A. C. Cumming* and *S. A. Kay,* Quantitative Chemical Analysis. London: Gurney & Jackson. 1956.

[3] *J. Dawson* and *R. J. Magee,* Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 325.

[4] *E. W. McChesney,* Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 146 (1946).

[5] *P. F. Wyatt,* Analyst **80**, 368 (1955).

[6] *F. N. Ward* and *H. W. Lakin,* Analyt. Chemistry **26**, 1168 (1954).

[7] *C. H. R. Gentry* and *L. J. Sherrington,* Analyst **75**, 17 (1950).

[8] *P. Karsten, H. L. Kies* and *J. J. Walraven,* Analyt. Chim. Acta **7**, 355 (1952).

[9] *M. Jean,* Analyt. Chim. Acta **8**, 432 (1953).

[10] *L. J. Snyder,* Analyt. Chemistry **19**, 684 (1947).

[11] *E. B. Sandell,* Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Edition. London: Interscience. 1950.

Laboratorio da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil

Preliminary Test for Nitrogen- and Oxygen-Containing Groups in Organic Compounds

By

Fritz Feigl and **Jefferson R. Amaral**

(Translated by *Ralph E. Oesper*, University of Cincinnati)

(Received October 7, 1957)

Preliminary tests in qualitative organic analysis were long limited to ascertaining the presence or absence of metallic and nonmetallic elements, to an examination of the behavior toward various solvents, to volatility or sublimation phenomena on dry heating, and to special aspects of the combustion of the sample. In spot test analysis[1], still other preliminary tests have been proposed such as establishment of the acidic or basic nature of organic compounds and/or their oxidizing and reducing characteristics. Furthermore, there are procedures for examining water-soluble salts of organic bases and alkali salts of acids, for testing ignition residues, for identifying aromatic compounds, and for developing acidic groups in neutral organic compounds through oxidation. Often tiny amounts can be tested by more than one procedure, each test exhibiting its own sensitivity and selectivity. Since almost all preliminary tests are based on chemical reactions of distinct groups, they provide information of value in more extended examinations. Sometimes the positive or negative response to preliminary tests suffice in themselves to answer crucial questions regarding the material being examined.

In the search for new preliminary tests attention was directed to the pyrolytic cleavage of organic compounds and to solid body reactions at elevated temperatures involving organic compounds. It was found[2] that numerous organic materials when subjected to dry heating in the air split off compounds which can be detected in the gas phase by means of suitable reagent papers, even though no more than tiny amounts of the sample are used. Such volatile cleavage products include: Acidic, basic, and reducing compounds, hydrogen cyanide, dicyanogen, acetal-

dehyde, hydrogen sulfide. The loss of H_2S, HCN, and particularly $(CN)_2$, seems to be characteristic of many organic compounds or members of certain classes of compounds. However, the available information is not yet adequate to permit definite statements to be issued in this regard. On the other hand, the pyrolytic generation of nitrous acid is so characteristic that a reliable preliminary test employing the familiar Griess reaction can be based on this finding. The production of nitrous acid (possibly N_2O_3 or N_2O_4) is observed almost invariably in the pyrolysis of compounds possessing groups which contain both nitrogen and oxygen. (The sole exception observed among about 200 compounds was found with urethane and phenylurethane, which gave distinct nitrous acid tests when pyrolyzed. Further tests will be instituted to determine whether the finding was due to impurities.) Consequently this rule applies to: nitro compounds, C- and N-nitroso compounds, oximes, hydroxamic acids, azoxy compounds, amine oxides. There are reliable spot tests for the detection and differentiation of these classes of compounds (with exception of the rather rare amine oxides). These formerly were applied if a positive response was obtained to the preliminary test for nitrogen (lime or Lassaigne test). Now it has become advisable to follow the general test for nitrogen with the test described here for groups containing both nitrogen and oxygen. Should the response to the latter be negative, there is no need to test for nitro- or nitroso compounds, etc., thus achieving a definite saving in time and material.

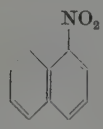
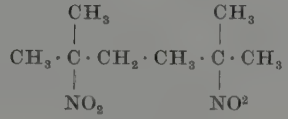
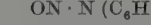
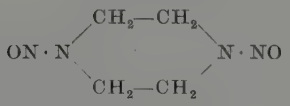
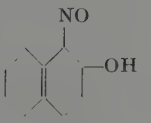
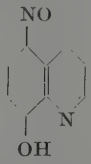
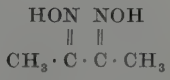
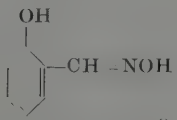
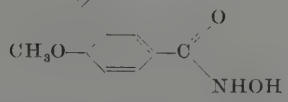
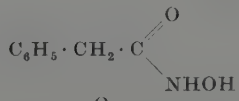
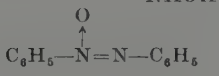
The pyrolytic production of nitrous acid from organic compounds possessing groups containing both N or O may be due to the direct production — of course with the participation of the air — of N_2O_3 or N_2O_4. Perhaps the water, which invariably is formed during the pyrolysis of compounds containing hydrogen and oxygen, may act as superheated steam at the site of its formation and bring about hydrolytic cleavages that are not realizable in aqueous solution.

Procedure: The test is conducted in a micro test tube which projects through a perforated asbestos sheet. A little of the solid or a drop of the test solution is taken to dryness. The mouth of the test tube is covered with a disk of filter paper moistened with the Griess reagent. The bottom of the tube is heated with a micro flame. When dealing with volatile or sublimable compounds, it is advisable to begin the heating just below the asbestos sheet and gradually move the flame toward the bottom of the test tube. In general 1 or 2 minutes heating is sufficient. When the response is positive, a red or pink circle develops on the colorless paper.

Reagents: 1. 1% solution of sulfanilic acid in 30% acetic acid. 2. 0.1% solution of α-naphthylamine in 30% acetic acid. The Griess reagent is prepared by mixing equal volumes of 1 and 2 just prior to use.

The *detection limits* of typical compounds possessing groups containing N and O are given in the Table.

Table I

Name	Formula	Limit of Identification, μg
α-Nitronaphthalene		10
2,5-Dimethyl-2,5-dinitrohexane		13
N-Nitrosodiphenylamine		10
Dinitrosopiperazine		0.4
α-Nitroso-β-naphthol ...		10
5-Nitroso-8-hydroxyquinoline		10
Dimethylglyoxime.....		0.4
Salicylaldoxime		5
p-Methoxybenzhydroxamic acid		0.2
Phenylacethydroxamic acid		0.2
Azoxybenzene		50

In addition to the compounds included in the table, the following were tested. They all yielded a strong positive test for nitrous acid when pyrolyzed in quantities below 1 mg.

Nitro Compounds: *p*-nitrophenol, *p*-dinitrobenzene, *o*-nitrobenzoic acid, 4-hydroxy-3-nitrobenzoic acid, *p*-nitrobenzylcyanide, *p*-nitroaceto anilide, 3,5-dinitrobenzoic acid, nitroguanidine, 3-nitroalizarine, 2,4-dinitrobenzene sulfonic acid, 2,7-dinitrophenanthrene quinone, 5-nitrobarbituric acid, chloromycetine, nitromethane, nitroethane, nitropropane, 2-methyl-2-nitropropane triphosphate, 5-methyl-5-nitro-2-hexanone, 3-methyl-5-nitro-2-hexanone.

C-nitroso Compounds: *p*-nitrosodimethyl aniline, *p*-nitrosodiethyl aniline, β-nitroso α-naphthol, 1,3-dimethyl-4-amino-5-nitrouracyl, nitroso *R* salt.

N-nitroso Compounds: *N*-nitrosodibenzylamine, *N*-nitrosodicyclohexylamine.

Oximes: 2,3-butanedione-2-oxime, 1,2-cycloheptanedionedioxime, camphoroxime, α-benzilmonoxime, 2-furaldoxime.

Hydroxylamine Compound: β-phenyl-hydroxylamineoxalate.

The procedure given here also permits the detection of groups containing N and O in organo-metallic compounds.

Positive results were obtained from:

Ni- and Pd-dimethylglyoxime, Ni- and Pd-furildioxime, Cu- and Zn-salicylaldoxime, Cu-benzoinoxime, Ca-picrolonate, Pd-nitrosodiphenylamine.

Summary

Organic Compounds carrying groups containing both nitrogen and oxygen, such as nitro- and nitroso compounds, oximes, hydroxamic acids, azoxy compounds, and amine oxides yield nitrous acid when they are heated dry (pyrolysis). This product can be readily detected in the gas phase by the *Griess* nitrite reaction. This behavior provides a rapid preliminary test for members of these classes of compounds. Microanalytical limits of identification are readily obtained within the technique of spot test analysis.

Zusammenfassung

Organische Verbindungen mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Atomgruppen, demnach Nitro- und Nitrosoverbindungen, Oxime, Hydroxamsäuren, Azoxyverbindungen und Aminoxyde spalten bei trockenem Erhitzen (Pyrolyse) salpetrige Säure ab, die in der Gasphase durch die *Griess*sche Nitritreaktion empfindlich nachweisbar ist. Dieses Verhalten ermöglicht eine schnelle Vorprüfung auf Angehörige der genannten Verbindungsklassen. In der Technik der Tüpfelanalyse werden mikroanalytische Erfassungsgrenzen erreicht.

Résumé

Les combinaisons organiques porteuses d'un groupement azoté et oxygéné telles que les combinaisons nitrées et nitrosées, les oximes, les acides hydroxamiques, les composés azoxy et les oxydes d'amines, libèrent de l'acide nitreux par chauffage à sec (pyrolyse); cet acide peut être identifié en phase gazeuse par la sensible réaction de *Griess* des nitrites. Ce comportement permet d'effectuer un essai préliminaire rapide sur les composés appartenant aux classes précédentes. Lorsqu'on met en oeuvre la technique de l'analyse à la touche, les limites de sensibilité atteintes permettent de travailler dans le domaine microanalytique.

Literature Cited

[1] *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis. New York: Elsevier. 1956. chapt. 3.

[2] *F. Feigl*, l. c. p. 65.

National Physical Laboratory of India, New Delhi-12

Annulus Method for the Separation and Detection of Titanium and Chromium on a Filter Paper

By

V. M. Bhuchar and M. R. Verma

With 1 Figure

(Received September 25, 1957)

Titanium and chromium are precipitated together in the third group of the usual scheme of group analysis. For the detection and determination of titanium, therefore, its separation from chromium is generally necessary. For analysis on the macro scale, separation is accomplished indirectly by first transforming the latter into chromate and then filtering out the former from an ammoniacal solution. Chromium in micro quantities is usually detected by a colour reaction of chromate with benzidine, diphenyl carbazide[1], pyrogallol dimethyl ether[2] or chromotropic acid[3]. Colour reactions given by titanium with pyrocatechol[4,6] or chromotropic acid[5] are similar to those obtained for chromium. In the well known hydrogen peroxide test for the detection of the titanium the interference or otherwise by chromium has been variously described[7–10]. Therefore it is necessary that in a procedure designed for detecting titanium in the presence of chromium, the latter must be suitably eliminated or masked. In a method described by *Vanossi*[11] for the semi-micro determination of titanium in the presence of chromium, the former is separated by extraction with ethyl acetate in the presence of ammonium thiocyanate, and the estimation is carried out with chromotropic acid; this is a rather lengthy procedure. The present investigation was undertaken to develop a simple method for separation of titanium from chromium which would then allow each to be detected.

It was intended to employ ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) for these purposes. Of the two ions, trivalent chromium forms a stable, intensely purple coloured complexonate with EDTA and the reaction has been used for its determination in minute quantities[12,13]. Titanium,

however, forms rather an unstable complex[14] with EDTA, from which it gradually precipitates as its hydroxide with ammonia. In spite of the instability of the titanium complex in ammoniacal solution, the separation of titanium from a large excess of chromium, when attempted by spot testing, was at the best partial. *Přibil* and *Schneider*[15] have recorded similar difficulties in their investigations on the gravimetric determination of the titanium in presence of chromium and manganese. It was therefore considered necessary to seek for an alternative procedure for their separation.

Titanium has been determined in presence of certain other metals e. g. chromium, tin etc., by precipitating it as its benzoate in presence of thioglycollic acid[16,17]. In this procedure the chromium remains in solution as a complex. This property of chromium of forming with thioglycollic acid a stable complex was adopted for developing a method of separating chromium from titanium on a filter paper. Further, the use of thioglycollic acid allowed the detection of chromium in quantities as small as 5 μg. A description follows of a procedure developed for separation of titanium from chromium and the detection of the separated elements. The apparatus used in this investigation consists of the following:

(a) Droppers delivering 40 drops per ml.

(b) Infra red lamp for heating, drying etc.

(c) Spot marker, spiked glass ring and steaming apparatus of special design.

[Items under (c) will be fully described later[18].]

A circle of Whatman No. 1 (12.5 cm) paper is marked in the centre with the spot marker and fixed on the spiked glass ring. It is irrigated with 1% EDTA solution to free it from any iron etc. and then with water to wash off the EDTA. A few drops of a synthetic mixed solution of titanium and chromium salts are applied to the centre of the filter paper and dried under an infra-red lamp. A few drops of thioglycollic acid are now added and allowed to react for about 10 minutes with Cr-Ti ions in low heat from the infra-red lamp. In the presence of chromium (to a minimum of 5 μg), a green colour develops. This green colour of the Cr-thioglycollic complex is quite distinct and much deeper than that of the chromium salt itself. At a concentration much below that at which the green colour of chromium ordinarily ceases to be distinguishable, the colour of Cr-thioglycollic acid complex is still fairly deep and therefore prominent and easily distinguishable. After complexing the chromium with thioglycollic acid, two or three drops of 5% ammonium benzoate solution and ammonia are now placed in the centre and heated by exposing to steam from the steaming nozzle of the generator. By this process titanium is precipitated *in situ* as the benzoate, leaving chromium in the form of a soluble complex.

The spot is now further treated with ammonia in the presence of thioglycollic acid, and the green chromium complex thus gets eluted. This elution can be followed visually across the filter paper. For quicker elution, the filter paper is steamed. The filter paper is dried and re-eluted with dilute ammonium hydroxide to free the centre from reactants, and is then dried.

The titanium left in the centre after the separation of chromium is now cautiously brought into solution with a few drops of hydrochloric acid so as to remain confined in a small circle. During drying, the excess of hydrochloric acid on the filter paper is neutralised by exposing it to a drop of ammonia suspended from a dropper. The neutralisation is nearly complete when no more fumes are evolved. At this stage a few drops of 0.1% solution of chromotropic acid are added in the centre, and allowed to spread from the centre outwards with the help of few drops of water. A brown-red ring, which is quite distinct from the yellow of the chromotropic acid, is obtained where chromotropic acid meets titanium. When only a minute quantity of titanium is to be detected further elution of chromotropic acid is stopped immediately on the first appearance of the brown fringe. Otherwise the yellow of chromotropic acid covers up the brown of titanium, and in consequence the identification is rendered more difficult.

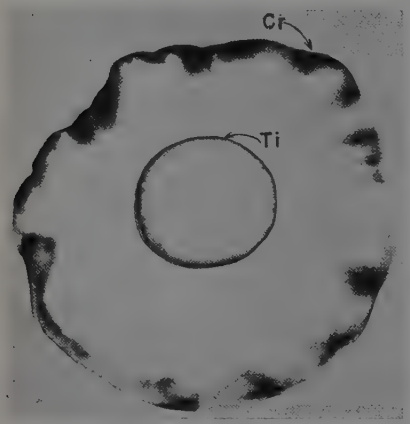


Fig. 1. Chromium and Titanium annuli separated by Thioglycollic Acid-Ammonium Benzoate treatment

In the accompanying figure a separation as obtained in a typical experiment is shown. The mixed solution was obtained by mixing 2 drops of 0.1% titanium solution and 32 drops of 1.0% of chromium solution with a pipette which delivered 40 drops to a ml. Five drops of the mixed solution were taken for the test. In this mixture titanium was present only to the extent of 0.76%.

By making the synthetic mixed solution containing varying amounts of 0.1% chromium and the 0.1% titanium solutions, it has been found that it is possible to separate and identify 5 μg of chromium easily when mixed with 100 μg of titanium; in this case the chromium ring was

10 cm in diameter. On the other hand a minimum of 5 μg of titanium could be identified when spread in an inner ring of 5 cm diameter in presence of chromium to an extent of 1000 μg. It may be pointed out that where a very large excess of one of the ions is present in the sample, its solution is spread in an annular band around the centre rather than remaining as a spot in the centre. Thus the mixture is spread over a larger area, and this helps in complete reaction of thioglycollic acid with chromium. No doubt the sensitivity of the chromium–thioglycollic acid reaction is less than that of the chromium complexonate, but this reaction has been preferred on account of cleaner separation from titanium. The green of chromium thioglycollic acid is stable over many days. It was found, however, to diminish in intensity after a couple of months.

It may be pointed out that the complete significance of green colour of the chromium–thioglycollic acid complex in the analytical procedure has not been fully recognised. The use of thioglycollic acid in the determination of microquantities of chromium by a spectro-photometric method is under investigation and will be reported separately.

The method of separation of micro quantities of substances by annular testing on a filter paper from the same spot has been extended to the separation of uranium, beryllium, titanium and chromium in presence of one another and will be published later.

Summary

A method is described for the separation and detection on filter paper of chromium and titanium, using thioglycollic acid and chromotropic acid as reagents. Five μg of chromium can be detected in the presence of 100 μg of titanium, and 5 μg of titanium in the presence of 1000 μg of chromium.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Trennung und zum Nachweis von Chrom und Titan auf Filterpapier wird beschrieben. Thioglykolsäure und Chromotropsäure dienen hierzu als Reagenzien. 5 μg Chrom können neben 100 μg Titan und 5 μg Titan neben 1000 μg Chrom nachgewiesen werden.

Résumé

Description d'une méthode de séparation et de détection sur papier filtre du chrome et du titane avec emploi de l'acide thioglycolique et de l'acide chromotropique comme réactifs. On peut ainsi déceler 5 μg de chrome en présence de 100 μg de titane et 5 μg de titane en présence de 1000 μg de chrome.

References

[1] *F. Feigl*, Spot Tests, Vol. I. New York: Elsevier. 1954. p. 163, also Ref. [2], p. 246.

[2] *F. J. Welcher*, Organic Analytical Reagents, Vol. I. New York: Van Nostrand. 1948. p. 217.

[3] cf. Ref. [2], p. 346.

[4] cf. Ref. [2], pp. 156, 157.

[5] cf. Ref. [2], p. 243 et seq; cf. Ref. [1], p. 18.

[6] *N. R. Pike, J. B. Ficklen* and *I. L. Newell*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1023 (1935).

[7] *F. P. Treadwell* and *S. B. Hall*, Analytical Chemistry, Vol. I. New York: Wiley. 1948. p. 549.

[8] *W. W. Scott*, Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I. New York: Van Nostrand. 1948. pp. 987 and 994.

[9] *P. E. Wenger, R. Duckert, C. J. van Nieuwenburg* and *J. Gillis*, Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. New York: Elsevier. 1948. p. 144.

[10] *W. F. Hillebrand* and *G. E. F. Lundell*, Applied Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1953. p. 581.

[11] *R. Vanossi*, Anales asoc. quim. Argentina **32**, 5 (1944); cf. Chem. Abstr. **39**, 2037 (1945).

[12] *R. Přibil* and *J. Klubova*, Coll. Czech. Chem. Commun. **15**, 42 (1950).

[13] *P. J. Cherney, B. Crafts, H. H. Hagermoser, A. J. Boule, R. Harbin*, and *B. Zak*, Analyt. Chemistry **26**, 1806 (1954).

[14] *R. Přibil* and *P. Schneider*, Coll. Czech. Chem. Commun. **15**, 886 (1950).

[15] *R. Přibil* and *P. Schneider*, Chem. Listy **45**, 7 (1951).

[16] *R. Belcher* and *C. L. Wilson*, New Methods in Analytical Chemistry. London: Chapman & Hall. 1954. p. 23.

[17] *A. Jewsbury* and *G. H. Osborn*, Analyt. Chim. Acta **3**, 642 (1949).

[18] *V. M. Bhuchar*, Mikrochim. Acta [Wien], in press.

Neunkircher Eisenwerk A. G., Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Beiträge zur Spurenanalyse

III. Zur Spurenanalyse von Zirkonium und dessen Verbindungen

Von

O. G. Koch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. August 1957)

Zirkonium ist eines aus der Gruppe neuerdings technisch wichtiger Metalle. Wegen seines geringen Einfangquerschnittes für thermische Neutronen, seines hohen Schmelzpunktes, seiner guten Festigkeit bei mäßig hohen Temperaturen und seiner Korrosionsbeständigkeit ist es nützlicher Baustoff für thermische Reaktoren[3,4] und chemische Apparate. Unter den Zirkoniumverbindungen findet das Zirkoniumdioxyd ähnliche Anwendung wie das Titandioxyd. Es dient auch als Rohstoff zur Herstellung von Isolatoren, Leuchtstoffen, Ultraschallschwingkörpern (Bariumzirkonat) und weiterhin als Mattierungsmittel in der Kunstfaserindustrie.

Bei der Reinheitsprüfung von Zirkonium wurden die Elemente Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Si und Ti durch direkte Spektralanalyse von ZrO_2/Graphitpulver-Preßelektroden bestimmt[5]. Diese Art der Spektralanalyse wurde von *Fassel*, *Howard* und *Anderson* deshalb gewählt, weil es schwierig ist, für die Spektralanalyse geeignete, homogene Probe- bzw. Standardelektroden herzustellen. Da das Zirkonium nur in Flußsäure oder in Gemischen dieser mit anderen Mineralsäuren leicht löslich ist, kann auch eine direkte Spektralanalyse der Lösung von Zirkonium, die eine gute Durchschnittsanalyse ergeben würde, nicht vorgenommen werden. Die Elemente Gd, Tb, Dy, Ho und Sm wurden in Zirkonium auf spektrographischem Wege bestimmt, nachdem das Zr von den Seltenen Erden als ZrF_6'' mittels Ionenaustauscher und andere Elemente durch Fällung und Ätherextraktion abgetrennt wurden[6]. Yttrium diente dabei als Spurenfänger und gleichzeitig als Bezugselement bei der spektro-

graphischen Bestimmung. Die Bestimmung von Gd, Tb, Dy, Ho und Sm in Zirkonium ist von Bedeutung, weil diese Elemente bei Verwendung von Zirkonium als Reaktorbaustoff infolge ihres großen Einfangquerschnittes als Verunreinigungen in diesem Metall unerwünscht sind und nicht in größeren Konzentrationen als 10^{-4}% anwesend sein sollen. Die Bestimmung von Nb und Ta in Zr-Legierungen erfolgte nach vorheriger Abtrennung der beiden Elemente durch Extraktion mit Isobutylmethylketon auf gravimetrischem Wege als Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5[7]. Die Konzentrationen von Nb und Ta, die hierbei bestimmt wurden, lagen allerdings zwischen 1 und 80% des betreffenden Elementes. Die Bestimmung kleinerer Gehalte nach dieser Methode dürfte aber ebenfalls möglich sein. Eine andere Mitteilung beschreibt die Bestimmung einer größeren Zahl von Verunreinigungen in Zirkonium[8], wobei einige Elemente ohne vorhergehende Anreicherung direkt in der Probelösung photometrisch bestimmt werden: Fe als Rhodanid oder mit Sulfosalicylsäure, Mn als Permanganat, Ti mit Wasserstoffperoxyd, Ni mit Dimethylglyoxim, Cl nephelometrisch mit Silbernitrat, Ag maßanalytisch mit Dithizon/CCl_4-Lösung. Bei der photometrischen Bestimmung der übrigen Elemente wird mit organischen Lösungsmitteln extrahiert: Cu als Pyridin/Rhodanid-Komplex mit Chloroform als Extraktionsmittel, W und Mo als Rhodanide mit Butyl- oder Isobutylalkohol, Cd, Co und V werden gleichzeitig als Diäthyldithiocarbamate mit Äthylacetat und Chloroform extrahiert, aus der organischen Phase Cd mit Salpetersäure, V mit Salpetersäure/Perhydrol und Co mit Salpetersäure/Salzsäure rückgeschüttelt und anschließend photometrisch bestimmt: Cd mit Dithizon, V als Phosphorwolframvanadinsäure-Komplex und Co mit Nitroso-R-salz. Die Bestimmung von W in Zirkonium erfolgte nach Extraktion mit Dithiol/Amylacetat auf photometrischem Wege[9].

Bei der nachfolgend beschriebenen Methode zur Spurenanalyse von Zirkonium und dessen Verbindungen werden die Spurenelemente durch Extraktion mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, Dithizon und Chloroform vom Hauptbestandteil abgetrennt, angereichert und anschließend spektrographisch bestimmt. Die Vorteile einer solchen Methodik gegenüber anderen wurden bereits in den vorhergehenden Arbeiten näher erörtert[1,2]. Nach diesem Verfahren werden folgende Elemente extrahiert: Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb (unvollständig), Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V und Zn.

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, 5%ige wäßrige Lösung;
Dithizon, 0,01%ig in $CHCl_3$;

Chloroform, redestilliert;
Ammoniumtartrat, 25%ige wäßrige Lösung;
Salzsäure, 6-n;
Ammoniak, 6-n;
Salzsäure, konz.;
Salpetersäure, konz.;
Perchlorsäure, konz.;
Flußsäure, konz.;
Schwefelsäure, 1 : 1;
Natriumcarbonat;
Kaliumcarbonat;
Borax;
Be^{2+}-Bezugslösung, 0,1%ig an $Be(NO_3)_2$ und 1%ig an KNO_3 (spektrographischer Puffer), wäßrige Lösung;
Spezialindikatorpapier mit 0,2-p_H-Stufen.

1. Das Lösen der Probe

a) Zirkonium

1 g der zerkleinerten Probe wird in einer Platinschale (mit Ausguß) mit 10 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt, hierauf tropfenweise sehr vorsichtig Flußsäure (eventuell 1 : 1 verdünnt) in der Kälte hinzugefügt und auf dem Sandbad langsam erhitzt. Der Lösungsvorgang kann sehr heftig vor sich gehen, weshalb nicht nur Vorsicht, sondern auch etwas Übung erforderlich ist, da sonst Verluste an Spurenelementen auftreten können. Nachdem die Reaktion beendet ist, erhitzt man auf dem Sandbad bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen und läßt hierauf erkalten. Dann wird unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad mit 6-n HCl und Wasser aufgenommen und die Lösung in einen Schütteltrichter (500 bis 600 ml) übergeführt.

b) Zirkoniumverbindungen

Zirkoniumdioxyd und Bariumzirkonat werden ebenso wie die entsprechenden Titanverbindungen[2] in Lösung gebracht: 1 g fein pulverisiertes Material (Achatreibschale) mit der fünffachen Menge eines Gemisches von drei Teilen Na_2CO_3/K_2CO_3 (1 : 1) und zwei Teilen Borax in einem Platintiegel aufschließen, nach dem Erkalten die Schmelze in HCl und Wasser lösen und diese Lösung in einen Schütteltrichter überführen.

Andere säure- oder wasserlösliche Zirkoniumverbindungen werden in den entsprechenden Lösungsmitteln gelöst und die Lösung in den Schütteltrichter übergeführt.

2. Die Anreicherung und spektrochemische Bestimmung der Spurenelemente

Zu der im Schütteltrichter befindlichen Lösung fügt man 20 ml Ammoniumtartratlösung und stellt mit 6-n NH_3 auf p_H 3,0 ein. Es folgt

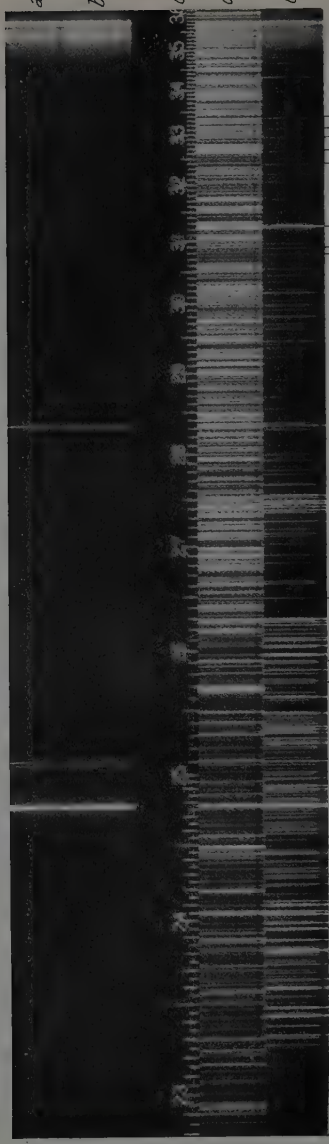


Abb. 1. Spurenanalyse von Zirkonium; Reihenfolge der Aufnahmen: *a* Graphitelektrodenpaar I (Blindwert), *b* Graphitelektrodenpaar II (Blindwert), *c* Wellenlängenskala, *d* Graphitelektroden I + Zirkonium, *e* Graphitelektroden II + aus dem Zirkonium angereicherte Spurenelemente

nun eine drei- bis viermalige Extraktion mit 2 ml Carbamat- und 15 ml Dithizonlösung und zuletzt eine ein- bis zweimalige mit 2 ml Carbamatlösung und 15 ml $CHCl_3$, bis die Chloroformphase grün bleibt. Danach wird mit 6-n NH_3 auf p_H 5,0 eingestellt und der Extraktionsvorgang wie bei p_H 3,0 wiederholt. Danach fügt man 15 ml Ammoniumtartratlösung hinzu und extrahiert auf dieselbe Weise noch zweimal bei p_H 7,0 und 9,0. Nach dem Abdestillieren des $CHCl_3$ wird der vereinigte Extrakt in einer Quarzschale nach Zusatz von Beryllium als Bezugselement verascht. Der Veraschungsrückstand wird in Königswasser gelöst, auf Graphitelektroden aufgebracht und spektrographisch im Feussner-Funken bestimmt[1,2].

Wie bei den vorangehenden Arbeiten lag auch hier die Bestimmungsgrenze des Verfahrens bei 0,00001% (bei Bogenanregung und leistungsfähigeren Spektrographen um 1 bis 2 Zehnerpotenzen tiefer), die Genauigkeit beträgt $\pm$ 5 bis $\pm$ 15%, während die Wirksamkeit aus Abb. 1 ersichtlich ist. Die möglichen Fehlerquellen wurden bereits früher erörtert[1,2].

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Spurenelemente (26 Elemente) in Zirkonium und dessen Verbindungen aus 1 g Probematerial durch Extraktion vom Hauptbestandteil abgetrennt bzw. angereichert und anschließend spektralanalytisch bestimmt werden. Die Extraktion wird mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat, Dithizon und Chloroform bei den p_H-Stufen 3, 5, 7 und 9 durchgeführt. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegt bei 0,00001%.

Summary

A process is described for separating and accumulating the trace elements (26 elements) in zirconium and its compounds from 1 g of test material by extraction from the chief constituent. The elements are then determined by spectrum analysis. The extraction is made with ammonium pyrollidine dithiocarbamate, dithizone and chloroform at the p_H steps 3, 5, 7 and 9. The determination limit of the procedure is 0.00001%.

Résumé

Description d'une technique permettant de déterminer les traces de 26 éléments dans le zirconium et ses combinaisons à partir d'une prise d'essai de 1 g et par séparation du constituant principal, ou encore enrichissement, par extraction et finalement dosage par analyse spectrale. L'extraction est effectuée à l'aide de dithiocarbamate de pyrolidine-ammonium, de dithizone et de chloroforme à des p_H successifs de 3, 5, 7 et 9. Les limites de détermination de la méthode sont voisines de 0,00001%.

Literatur

[1] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 92.
[2] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 151.
[3] *E. C. Miller*, Nucleonics **11**, No. 7, 27 (1953).
[4] *E. C. Miller*, Zirconium and Zirconium Alloys. American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1953.
[5] *V. A. Fassel, A. M. Howard* und *D. Anderson*, Analyt. Chemistry **25**, 760 (1953).
[6] *H. J. Hettel* und *V. A. Fassel*, Analyt. Chemistry **27**, 1311 (1955).
[7] *G. W. C. Milner, G. A. Barnet* und *A. A. Smales*, Analyst **80**, 380 (1955).
[8] *J. A. Černichov* und *B. M. Dobkina*, Zavodskaja Laborat. **22**, 1019 (1956).
[9] *P. Greenberg*, Analyt. Chemistry **29**, 896 (1957).

Laboratory of Criminalistics
Office of the District Attorney, County of Santa Clara
Court House, San José, California

Systematic Procedure for the Identification of Dangerous Drugs, Poisons, and Narcotics by Ultraviolet Spectrophotometry

By

Lowell W. Bradford and James W. Brackett

(Received November 15, 1956)

In the practice of criminalistics, a laboratory is frequently confronted with a "what is it?" problem in the form of a suspected pill, capsule, narcotic, unlawfully obtained drug, or poison. Often encountered also is the request to compare two materials for identity, similarity, or difference of composition. In the instance of substances giving specific absorption in the ultraviolet, the method of approach outlined hereafter has proven helpful in starting such investigations.

Previously reported data by other workers have indicated applications to a variety of special problems such as barbiturates[5,6,9,10,14,18] as well as Demerol[2] and strychnine[3,13] in blood, nicotine in tobacco[20], caffeine in coffee beans[12], procaine in pills[1], phenols in gasoline[15], and 2–4 *D* in soils[19]. This list is by no means complete and many other applications of the general technique to the solution of special tasks have been described.

Data heretofore reported by various authors have lacked uniformity with regard to choice of solvent and p_H as well as the organization and standardization which would permit systematic use in a general scheme of identification work[7,16,17,21].

Curves were presented in a manner that, even with pure compounds, the shape varied with the concentration. Simple comparison of listed absorptivities was impossible because of the use of various definitions in computing them. With the exception of the barbiturates, little attention was paid to the differentiation of compounds absorbing at the same wave length.

Our purpose has been to remedy this situation by preparing a set of standard data that could be systematically used in the investigation of a wide variety of materials. In addition, a systematic procedure for the use of the accumulated data has been developed and is described below.

Determination of Ultraviolet Spectrophotometric Data

The solutions of organic compounds were prepared from commercial samples of the highest purity obtainable from retail sources. No attempts at further purification were made since substances encountered in the practice of criminalistics are not of higher purity than commercial specimens. If quantitative work of a more exacting nature were contemplated, it would be necessary to redetermine the absorptivities with the use of purified standards.

Solvents were selected in accordance with the scheme of separation. Most of the spectrophotometric measurements were carried out with the "DU" Beckman spectrophotometer by keeping the sensitivity constant (3 to 4 turns from the clockwise limit) and balancing by changes of the width of the slit. Corrections were applied for variations in the optical lengths of the cells. In the range from 220 to 400 nm (mμ), matched cells gave corrections up to 0.010 units of absorbance, whereas the corrections of unmatched cells were as large as 0.025. These corrections are also necessary when working with unknowns because their omission may not only affect the value found for absorptivity but also the shape of the absorbance curve and the wave length of maximum absorbance.

In general, measurements were carried out in the range from 220 nm (mμ) to 400 nm at wave length intervals suited for the slope of the absorbance curve; intervals of 1 nm (mμ) were used at the points of maximum absorbance.

Some data were obtained with the Beckman Automatic Recording Model DR.

Solutions were prepared by dissolving 25.0 mg of the substance in the indicated solvent to give 25 ml of solution*. Dilutions were then made to give absorbance readings in the range 0.100 to 1.00 at the maxima of absorption. On the same sample, the values for the absorptivity at the absorption maxima could thus be reproduced within 1 or 2 per cent.

Presentation of Data

In the use of absorbance $A = a\,b\,c$ and absorptivity a, the recommendations of the Joint Committee on Nomenclature of the Society of Applied Spectroscopy and the American Society for Testing Materials are being followed[11]. The concentration c is consistently given in milligrams per liter (μg/ml) which practically corresponds to parts per million (ppm), the notation frequently used in forensic practice for expressing concentration. The composition of the solute may be found indicated in the tables under "Chemical Name" and "Trade Name".

* Suitable changes become necessary with slightly soluble substances.

Absorptivity a is therefore calculated as the absorbance of 1.00 cm of solution of the concentration of 1 μg/ml (1 ppm), and it is listed in the tables for the wave lengths of maximum absorption.

Absorbance versus wave length curves were obtained by plotting on special graph paper* the log of absorbance against the log of the wave length in the range from 200 nm (mμ) to 400 nm. By plotting the log of the absorbance, the slope and shape of the curves becomes independent of the concentration, and it becomes possible to compare the absorbance curve of a solution of unknown concentration with standard curves by simple superimposition.

To obtain consistency, the curves given by the Beckman Automatic Model DR were relocated on the special graph paper after applying cell corrections.

The concentrations of the solutions used for measurement of absorbance are listed in the tables.

Absorbance versus wave length curves were determined also for drugs, spices, food preparations, etc. of variable composition because they may serve for the qualitative identification of such materials. Naturally, it would serve no purpose in such instances to attempt the determination of absorptivities, for the percentage of the absorbing substances in these materials varies too widely.

Similarity of the absorption spectra of some of the substances of interest makes it advisable to precede identification by a practical separation in order to avoid interferences. Table I is therefore divided into four parts corresponding to the four groups into which the substances are classified. Each part of the table lists the data for those substances which are expected to collect in the fraction to which it applies, and in each part the substances are arranged according to the wave length at which the strongest absorption occurs.

To provide a set of absorbance values of more or less pure substances, some of them appear in particular parts of the table on the basis of a nominal acid-base behavior. This is done for the purpose of uniformity even though these substances might not separate in the particular fractions when following the scheme of separation.

Table II lists the substances which do not show specific absorption between 220 and 400 nm (mμ).

Tables I and II contain also notations concerning the use of the substances because this information may aid in the identification.

Scheme of Separation

The scheme of separation starts with 1 ml of an aqueous solution of the unknown material. After adjusting the p_H of this solution to a

* Manufactured by Globe Printing Co., P. O. Box 968, San José, California.

value between 4.5 and 5.0, one extracts with a relatively large volume of chloroform.

The chloroform extract is stripped with a small volume of aqueous sodium hydroxide, which gives a chloroform layer *A* and an aqueous layer *B*. The p_H of the aqueous residue of the first extraction is adjusted to 8.0 for a second extraction with a relatively large volume of chloroform; this gives a chloroform layer *C* and the residual aqueous layer *D*. The detailed working directions are given in the next section.

Experimenting with the scheme of separation showed that some compounds distribute themselves over two or more fractions and that other substances are not at all recovered as such because of hydrolysis, oxidation, and other reactions which may take place in the various solvents. Correspondingly some compounds are listed in more than one layer (Table I), and zero recovery is listed for other compounds and for all layers. This may seem paradoxical; however, when a purified substance is examined, it is most practical to use the solvent indicated by its position in the tables.

In some instances, indicated by the symbol *o*, the location of a substance in the scheme of separation was not experimentally determined, but assigned by reason of homologous analogy or acid-base properties.

Experimentally determined recoveries are listed in the right-hand columns of Table I. The aqueous known solution serving for the determination of recovery by the scheme of separation was usually given the same concentration as the standard solution used in determining absorption data. If the concentration of the known differed from that of the standard, this is indicated in the table by Roman numerals (see Symbols Used).

Systematic Procedure of Identification and Estimation of Relatively Pure Compounds

Pills, the contents of capsules, narcotics and suspected poison residues on eating and drinking utensils or in syringes and needles often consist of one compound in a relatively pure and concentrated form. If excipients are present, they may be insoluble or they may not absorb in the ultraviolet. There may be reasons to assume that the material is relatively pure (uniform appearance under the microscope), or one may suspect the presence of a particular substance.

In all such instances, a measured amount of the material may be dissolved in the appropriate solvent listed in Tables I *A* to I *D* to give a definite volume of solution, the absorbance of which is then determined with the spectrophotometer. The wave length of maximum absorption is determined, and the absorbing substance is tentatively identified by

looking up the wave length of the absorption maximum in the left-hand column of the proper part of Table I.

The identification is then confirmed by measuring absorbance over the interval from 220 to 400 nm (mμ), applying cell corrections, plotting log absorbance against log wave lenght on the special graph paper, and checking the curve shape against that of the standard curve by making an overlay starting with the points of maximum absorption. When the substance has been identified, its concentration in the unknown solution (and its quantity in the original material) may be estimated from $c = A/a\,b$, the absorbance A at the absorption maximum, and the absorptivity a listed in Table I.

Preliminary separation by extraction is carried out if a systematic approach is desired or interfering excipients are either present or suspected. In such instances, an aqueous solution of a concentration between 100 and 500 ppm is prepared, and 1 ml of this solution is used for the systematic extraction of the scheme of separation. Further dilution may be required for the determination of absorbance.

Biological Samples

Identification and determination of microgram quantities of organic drugs and poisons in specimens of blood, liver, stomach contents, and urine are complicated by the background absorption given by the biological matter. Of these, urine specimens have a very high background absorption and have not been utilized in the authors' laboratory.

Deaths from barbiturates, nicotine sulfate, salicylates, and sometimes from strychnine and quinine lead to drug levels in the blood, that permit identification. To this end, 1 ml of the blood is subjected to the scheme of separation given below, and this is followed by spectrophotometric investigation of layers A, B, and C. It should be pointed out that this procedure will not permit the differentiation of homologous barbiturates[6].

Gross liver samples and samples of stomach contents are extracted as customary for the isolation of organic drugs and poisons. The extract is evaporated, and the residue is used to prepare an aqueous solution promising a concentration of 100 to 500 ppm of the active ingredient. One milliliter of this solution is submitted to systematic extraction followed by spectrophotometric investigation of the fractions.

Scheme of Separation

One milliliter of aqueous solution containing from 100 to 500 ppm of absorbing substances is treated with 1 ml saturated aqueous solution of NaH_2PO_4 and extracted with 25 ml chloroform. The layers are separated.

Chloroform Layer equilibrate whith 2,5 ml 0.064-m NaOH Separate the layers:		Aqueous Layer Treate with solid $NaHCO_3$ to raise p_H to 8 and then equilibrate with 25 ml Chloroform Separate the layers:	
Chloroform Layer *A*	Aqueous Layer *B*	Chloroform Layer *C*	Aqueous Layer *D*
Evaporate, dissolve residue in 4 ml 50% ethanol, and determine absorption	Adjust to p_H 9 by adding borate solution* and determine absorption	Equilibrate with 4 ml 0.1-m H_2SO_4 and determine the absorption of the water layer	Determine the absorption
Use Table I *A*	Use Table I *B*	Use Table I *C*	Use Table I *D*

* 1 ml 0.10-m H_3BO_3 plus 1 ml 0.064-m NaOH: p_H 9.4.

Measurement of Absorbance

Especially when a separation is to precede the photometric measurement, it is desirable to make the solution of the unknown as strong as possible. If the amount of material is very small, the sample may be dissolved to give 1.00 ml of solution[8]. For the photometric measurement the solutions are then diluted, if necessary, to give an absorbance reading between 1.0 and 0.1 at the point of strongest absorption. Cell corrections should always be made. The procedure of identification and estimation of quantity has been outlined for relatively pure compounds.

Identification of Similarly Absorbing Substances Belonging to the Same Group

Compounds containing similar chromophores cannot always be differentiated if they collect in the same group. Examples may be found in Table I *B* at 240 nm and in Table I *C* at 257 *F*, 258 *F*, 280, and 285 nm.

A characteristic change in the absorption spectrum, that may permit identification, can be obtained by altering the p_H of the solution. To this end, the absorbance of the unknown material is determined when dissolved in aqueous 0.1-m H_2SO_4 and when dissolved in aqueous 0.2-m NaOH. Data concerning the shift of absorbance maxima are compiled in Table III for compounds undergoing ionization.

Ionization equilibria produce a reversible change in the location of the absorbance maxima and in the corresponding absorptivity. Naturally, other changes may occur. An irreversible change in absorptivity and location of absorption peak is caused by the destruction of the original absorber accompanied by the formation of one or several new absorbers. Examples are the hydrolysis of heroin and other esters, aspirin, etc.

The absorptivity a may change with a variation in p_H without any change in the location of the peak of absorbance. If the change is reversible, it may be caused by solvent effects, a change in the refractive

index of the solution, hydrogen bonding, etc. If the change is irreversible, the original absorber is being decomposed with the formation of non-absorbing products; an example is provided by ascorbic acid which is oxidized by air in solutions of high p_H.

In some instances it may become necessary to resort to x-ray diffraction, infrared spectrophotometry or chromatography for the identification of compounds containing similar ultraviolet chromophores.

Tables

The following symbols are used in Tables I and II

For Notation of Usage

1 Antihistamine
2 Analgesic and narcotic
3 Anesthetic
4 Antiinfective
5 Antispasmodic
6 Autonomic drug
7 Cardiovascular agent
8 Cathartic
9 Central Nervous System stimulant
10 Diagnostic aid
11 Diuretic
12 Insecticide and fungicide
13 Oxytocic
14 Hormone and synthetic substitute
15 Sedative and hypnotic
16 Vitamin
17 Miscellaneous, *a* Locator chemical
b Polypoid inducer in plant genetics
c Naturally occuring metabolite or other substance
d Explosive
e Sweetening agent
f Chemical used in medicine and laboratory practice without therapeutic effect
g Chromophoric group
h Special medicinal reagent
18 Poison
19 Foodstuff

For Notation of Concentration of Solution Used in Study of Recovery

I–25 ppm	III–200 ppm	V– 500 ppm
II–50 ppm	IV–250 ppm	VI–1000 ppm

For Notation of Other Items of Interest

(*F*) Feinstruktur[4]
(*a*) Absorbance value approximate
(*d*) Decomposes
(*i*) Point of inflection
(*o*) Collection into this fraction not experimentally determined
(*x*) Determined with Beckman DR spectrophotometer

Table I *A*

List of Substances in Chloroform Layer *A*, Which Have Specific Absorption Bands in the Region from 220 to 400 nm (mμ)
Solvent: 50% *v/v* ethanol-water
All photometric data refer to a light path of 1.00 cm
Absorptivity *a* is the absorbance computed for a concentration of 1 μg/ml (1 ppm)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Length							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
222		.0005	2,2-bis (ethyl sulfonyl) butane	Trional	15	100	(*d*)
228	270	.018 .002		Aconitine	18	20	*A*-50%, *B*-0, *C*-0 III
228		.048	1,1,1-trichloro-2,2-bis (*p*-methoxyphenyl) ethane	Methoxychlor	12	10	(*o*)
228		.004 (*a*)		Nitroglycerin	7	100	(*o*)
230	273	.059 .003		Tropacocaine	3	17.7	(*o*)
232	275	.040 .003	cocaine hydrochloride		2	20	*A*-76%, *C*-4%
234	315	.024 .006		Elaterin	8	10	(*o*)
236		.052	1,1,1-trichloro-2,2-bis (*p*-chlorophenyl) ethane	DDT	12	10	*A*-47%, *B*-5%, *C*-0

238		.171		Papaverine Hydrochloride	2 5	5	*A*-78%, *B*-0, *C*-0 I
	279	.018					
	313	.011					
	327	.012					
238	282 313			Opium (*x*)	2	25 mg	
238	280 313			Yen Shee (*x*)	2	25 mg	
240		.058	2[*a*(2-dimethylamino ethyl) benzyl] pyridine hydrochloride	Prophenpyridamine Hydrochloride	1	10	*A*-36%, *B*-0, *C*-21%
	305	.014					
241		.094	*N*-phenyl acetamide	Acetanilide	2	10	*A*-64%, *B*-0, *C*-0
243		.047	1,5-dimethyl-2-phenyl-3-pyrazolone	Antipyrene	2	10	*A*-26%, *B*-0, *C*-0 II
	265	.044					
243		.051	*NN*-dimethyl-*N'*-phenyl-*N'* (2-thenyl)ethylenediamine, HCl	Diatrin Hydrochloride	1	10	*A*-52%, *B*-0, *C*-0
243		.062	2[(2-dimethylaminoethyl) 2-thenylamino] pyridine hydrochloride	Thenylpyramine Hydrochloride	1	10	*A*-71%, *B*-0, *C*-19%
	309	.015					
245		.053		Progesterone	14	10	*A*-93%
245		.055		Testosterone	14	10	*A*-95%
245		.045		Santonin	4	10	(*o*)
245		.102	acetophenone	Hyponone	15	5	(*o*)
245		.053	2[benzyl-(2-dimethyl-aminoethyl) amino] pyridine HCl	Pyribenzamine Hydrochloride	1	10	*A*-54%, *B*-0, *C*-7% II
	307	.017					

(Continuation of Table I A)

Peaks of Absorbance Wave Length: Max. of Absorbance nm	Peaks of Absorbance Wave Length: Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*	Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
245	308	.044 .012	2[(2-dimethylaminoethyl) (*p*-methoxybenzyl) amino] pyridine maleate	Neo-antergan Maleate	1	10	*A*-68%, *B*-0, *C*-14% II
245	262 336	.087 .073 .022	2-methyl-1,4-naphthoquinone	Menadione	16	10	(*d*)
245	353	.061 .033	colchicine		17 *b*	10	*A*-74%, *B*-0, *C*-0 II
246	276 316	.072 .008 .007	2[(2-dimethylaminoethyl) (*p*-methoxybenzyl) amino] pyrimidine hydrochloride	Neohetramine Hydrochloride	1	10	*A*-80%, *B*-0, *C*-9%
248		.075	*p*-ethoxy-*n*-phenyl-acetamide	Acetophenetidin	2	10	*A*-88%
252	301	.088 .011	10(2-dimethylamino-1-propyl)phenothiazine	Phenergan	1	10	*A*-25%, *B*-0, *C*-0
252				Rhubarb, U. S. P.	17 *h*	25 mg	
255		.029		Strychnine Sulfate	9 18	10	*A*-72%, *B*-2%, *C*-20% I

257 (*F*)		.0007	cis α *dl* 1,3-dimethyl-4-phenyl-4-propion-oxypiperidine hydro-chloride	Nisentil Hydro-chloride	2	1000	*A*-70%, *B*-0, *C*-9% VI
258 (*F*)		.001	*n*-methyl-4-phenyl-4-carbethoxypiperidine hydrochloride	Demerol	2	100	*A*-55%, *B*-0, *C*-12% VI
259 (*F*)		.002	dimethylamino ethyl benzhydryl ether hydrochloride	Benadryl	1	100	*A*-42%, *B*-0, *C*-6% VI
259	295	.002 .002	*dl* 6-dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanone hydrochloride	Methadone	2	100	*A*-63%, *B*-0, *C*-3% VI
259 (*F*)		.001	6-dimethylamino-4,4-diphenyl-3-heptanyl acetate hydrochloride	Acetyl Methadol Hydrochloride	2	100	*A*-89.5%, *B*-0, *C*-0 VI
262		.022	2-methyl-9-phenyl-2,3,4,9-tetrahydro-1-pyridin-dene bitartrate	Theophorin Bitartrate	1	10	*A*-81%, *B*-0, *C*-0 II
265	302	.011 .018		Brucine Sulfate	18	10	*A*-48%, *B*-0, *C*-8% II
269	306 319	.026 .018 .025		Isoquinoline	17 *g*	5.9	*A*-6%, *B*-0, *C*-0
271		.009	3-*o*-toloxy-1,2-propanediol	Tolserol	15	20	*A*-45%, *B*-0, *C*-0
272				Coffee	19	1 ml	
272				Tea	19	1 ml	

(Continuation of Table I A)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Lenght		Absorptivity a					
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm						
272		.050	1,3,7-trimethylxanthine	Caffeine	11	10	*A*-90%
273				Chocolate	19	1 ml	
273				Coca Cola	19	1 ml	
276		.033	*o-o*-diethyl-*o,p*-nitrophenyl thiophosphate	Parathion	12	25	*A*-76%, *B*-2%, *C*-0
278		.031		Chloromycetin	4	10	(*o*)
280				Cannabis Extract	2	25 mg	
280 in 0.1 m H_2SO_4		.004	dihydrocodeinone hydrochloride	Dicodid	2	20	*A*-42%, *B*-0, *C*-35%
281 in 0.1 m H_2SO_4		.002	dihydrohydroxycodeinone hydrochloride	Eucrdal	2	25	(*o*)
281 in 0.1 m H_2SO_4		.004	dihydrocodeinone enol acetate	Acedicon	2	20	(*o*)
284		.024		Thebaine	2	10	*A*-47%, *B*-0, *C*-6%

285				Cloves	19	25 mg	
285	322.5	.001 .001		Digitalin	7	100	*A*-33%, *B*-absorption, *C*-0
285				Cubeb	17 *h*	25 mg	
285 to 290				Postum	19	25 mg	
288		.008		Estrone	14	25	*A*-68%
290	222	.114 .048	ethylaminobenzoate	Benzocaine	3	5	*A*-67%, *B*-0, *C*-0 II
295		.014		Hydrastine Hydrochloride	17 *h*	10	*A*-75%, *B*-0, *C*-0
295		.034	2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone	Chloranil	12	10	(*o*)
312		.010		Narcotine Alkaloid	2	10	*A*-85%, *B*-0, *C*-0
342 to 346	260			Black Pepper	19	25 mg	
342 to 346				White Pepper	19	25 mg	

Table I *B*

List of Substances in Aqueous Layer *B*, Which Have Specific Absorption Bands in the Region from 220 to 400 nm (mμ)
Solvent: aqueous borate buffer of p_H 9.4
All photometric data refer to a light path of 1.00 cm
Absorptivity *a* is the absorbance computed for a concentration of 1 μg/ml (1 ppm)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Length							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
220		.025		Aureomycin Hydrochloride	4	10	(*o*)
	242	.023					
	278	.021					
	380	.021					
220		.025	potassium thiocyanate		17 *f*	100	(*o*)
224		.035		Allantoin	4	10	(*d*)
224		.069		Benzoic Acid	17 *g* 4	10	*B*-95%
	268	.005					
225		.358	beta-naphthol		17 *f* 17 *g* 4	10	(*o*)
	274	.032					
	282	.031					
	329	.013					
225	277			Yen Shee (*x*)	2	25 mg	
228		.063	benzoylaminoacetic acid	Hippuric Acid	17 *c*	10	(*d*)
229		.041	2,4-dichlorophenoxy-acetic acid	2,4-*D*	14	10	*B*-82%, *A*-0
	283	.009					

230	296	.050 .027	*o*-hydroxybenzoic acid	Salicylic Acid	2	10	
235 (*i*)		.021	5,5-diphenylhydantoin	Dilantin	5	20	
236	303	.119 .066	3-hydroxy-4-oxo-1,4-pyran-2,6-dicarboxylic acid	Meconic Acid	17 *a*	5	(*d*)
239		.052	5-ethyl, 5-isoamyl-barbituric acid	Amytal	15	10	
240		.055	5,5-diethylbarbituric acid	Barbital	15	10	
240		.031	5-ethyl-5-(1-methylbutyl) barbituric acid	Pentobarbital	15	20	(*o*)
240		.032	5(2-bromoallyl)-5-iso-propyl barbituric acid	Nostal	15	10	(*o*)
240		.047	5-ethyl-5-phenylbarbituric acid	Phenobarbital	15	10	*B*-96%
240		.044	5,5-diallylbarbituric acid	Dial	15	20	(*o*)
240		.035	sodium 5-ethyl-5-hexyl-barbiturate	Ortal	15	20	(*o*)
240		.033	5-allyl, 5(1-methylbutyl) barbiturate	Seconal	15	10	(*o*)
245		.051		Diethyl Stilbestrol	14	5	(*o*)
246		.061	*N*-acetyl-*p*-aminophenol	Apamide	2	10	*B*-33%, *A*-0, *C*-15% II
246		.078	*N'*-2-pyridylsulfanilamide	Sulfapyridine	4	10	*B*-90%, *A*-0 II

(Continuation of Table I B)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Lenght							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
257		.071	*N'*-2-thiazolylsulfanilamide	Sulfathiazole	4	10	*B*-73%, *A*-0, *C*-0 II
260		.017	*p*-nitrophenol		17 *f*	10	
265		.105	*p*-aminobenzoic acid		16	10	*B*-57%, one extr., *B*-79%, two extractions
265		.0003	dimethyl ketone	Acetone	17 *f*	770	*B*-present
267	300	.060 .044	*p*-aminosalicylic acid		4	10	(*o*)
269		.009	*o*-benzoic sulfimide	Saccharin	17 *e*	25	(*o*)
270	234 (*i*)	.017 .026	phenol	Carbolic Acid	4	10	*B*-93%, *A*-0, *C*-0 III
270				Tobacco		25 mg	
270 to 274				Coca Extract U. S. P. (*x*)	2	.010 ml	
272				Tea	19	1 ml	

273		.055	3,7-dimethylxanthine	Theobromine	11	10	*B*-86%, *A*-0, *C*-0 II
273				Chocolate	19	25 mg	
274		.064	1,3-dimethylxanthine	Theophylline	11	10	*B*-87%, one extr., *B*-97%, two extractions
274		.009	ethyl acetoacetate		17 *g*	10.2	(*o*)
275		.014		Thymol	4	10	(*o*)
275 to 280				Cinnamon	19	25 mg	
278		.019		Bilirubin	17 *c*	5	*B*-87%, *A*-0, *C*-0
278		.013		*m*-Cresol	17 *g* 4	5.2	(*o*)
280				Coffee	19	1 ml	
280				Opium (*x*)	2	25 mg	
280				Marijuana Extract	2	25 mg	
281		.020	resorcinol		17 *g* 4	10	(*o*)
283				Coca Cola	19	1 ml	
285		.012		6-Chlorothymol	4	10	(*o*)
285				Postum	19	1 ml	

(Continuation of Table I B)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Length		Absorptivity a					
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm						
305	255	.093 .035	sodium 5-ethyl-5(1-methyl butyl)-2-thiobarbiturate	Sodium Pentothal	15	10	(*o*)
325				Oregano	19	25 mg	
342	280 to 285			Cloves	19	25 mg	
350		.0004	sodium nitrite		17 *g* 7	100	(*o*)
355				Black Pepper	19	25 mg	
360				Rhubarb, U. S. P.	17 *h*	25	
360	257 225	.079 .049 .059	2,4-dinitrophenol		14	10	(*o*)
370	249 271	.040 .036 .037		Terramycin Hydrochloride	4	10	(*o*)
372.5	265 220	.073 .033 .052	4,6-dinitro-*o*-cresol		12	10	(*o*)

Table I *C*

List of Substances in Chloroform Layer *C*, Which Have Specific Absorption Bands in the Region from 215 to 400 nm (mμ)

Solvent: 0.1-m H_2SO_4 in water

All photometric data refer to a light path of 1.00 cm

Absorptivity *a* is the absorbance computed for a concentration of 1 μg/ml (1 ppm)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Length							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
215		.025		Pilocarpine	17 *h*	10	*C*-43%, *A*-37%, *B*-0
220		.097	yohimbine hydrochloride		3	10	*C*-47%, *A*-28%, *B*-0 II
	272	.020					
220		.043	*N'*guanylsulfanilamide	Sulfaguanidine	4	40	(*o*)
	264	.010					
224	260			Rhubarb, U. S. P.	17 *h*	25 mg	
226		.052	methylergonovine tartrate	Methergine Tartrate	13	10	(*o*)
	313	.019					
228		.045	*NN* diethylaminoethyl-*p*-aminobenzoate hydrochloride	Procaine	3	10	*C*-87%, *A*-6%, *B*-0
	272	.006					
	279	.006					
228		.025		Emetine Hydrochloride	4	10	(*o*)
	281	.011					
232		.035	beta-eucaine hydrochloride		2	28.6	(*o*)
	274	.003					
236		.106		Cinchonidine Sulfate	4	10	*C*-76%, *A*-8%, *B*-0
	316	.021					

(Continuation of Table I C)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Length		Absorptivity *a*					
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm						
241		.047	2(*N*-benzylanilinomethyl) imidazoline hydrochloride	Antistine Hydrochloride	1	10	*C*-72%, *A*-0, *B*-0
	292	.006					
246		.041		Thiamine Hydrochloride	16	20	(*d*)
246		.039	eserine hydrochloride	Physostigmine	17	10	*C*-35%, *A*-24%, *B*-0
	302	.009					
250		.070	quinine sulfate dihydrate		4	10	*C*-63%, *A*-0, *B*-0
	318	.012					
	347	.014					
250		.070	10-[2-(1-pyrrolidyl)ethyl] phenothiazine hydrochloride	Pyrathiazine Hydrochloride	1	10	(*o*)
		(*a*)					
	300	.009					
		(*a*)					
251		.081	ethylhydrocupreine hydrochloride	Optochin Hydrochloride	4	10	*C*-60%, *A*-27%, *B*-0 II
	318	.012					
	348	.015					
256		.068	pyridine		17 *g*	10	(*o*)
257		.0007		Aniline Sulfate	17 *g* 18	100	(*o*)

257 (*F*)	252 263	·001 .001 .001	*dl* α (1-phenyl-2-amino-propane) sulfate	Benzedrine Sulfate	9	200	*C*-94% VI
257 (*F*)		.0009	*dl* α (1-methylamino ethyl) benzyl alcohol sulfate	*dl* Ephedrine Sulfate	1	200	*C*-75%, *A*-0, *B*-0 VI
257 (*F*)		.0006		Atropine Sulfate Dihydrate	6	100	*C*-92% VI
257 (*F*)		.0007		Homatropine Hydrochloride	6	200	*C*-79%, *A*-0, *B*-0 VI
258 (*F*)		.0008	hyoscyamine hydro-chloride		15	50	*C*-64%, *A*-0, *B*-0 VI
258 (*F*)		.0009	hyoscine hydrochloride	Scopolamine	15	40	*C*-42%, *A*-16%, *B*-0 VI
259		.033	nicotine sulfate	Blackleaf 40	12 18	11	*C*-100%
259				Tobacco		25 mg	
261		.022	2[α-(2-dimethylamino)-ethoxy] α methylbenzyl pyridine succinate	Decapryn Succinate	1	10	*C*-63%, *A*-8%, *B*-0
263		.065	*N*,*N*-diethylnicotinamide	Coramine	9	10	(*d*)
268		.003	3,4,5-trimethoxy-phenethylamino sulfate	Mescaline Sulfate	2	10	*C*-82%, *A*-0, *B*-0
269		.046	theophylline ethylene diamine	Aminophylline	11	10	*C*-3%, *A*-0, *B*-80% (as theophylline) II

(Continuation of Table I C)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Lenght							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
270	276	.046 .045	indole		17 *g*	10	(*d*)
270	317			Peyote	2	25 mg	(*d*)
272		.053		Apomorphine Hydrochloride	2	2	(*o*)
273				Chocolate	19	1 ml	
278				Cinnamon	19	25 mg	
279		.005	3-hydroxy-*N*-methyl-morphinan tartrate	alpha-Dromoran Tartrate	2	50	*C*-85%, *A*-0, *B*-0
279		.005	diacetyl morphine	Heroin	2	100	(*o*)
280		.007		Curare	5	10	*C*-10%, *A*-0, *B*-0
280		.00002		Streptomycin	4	1000	(*o*)
280				Cloves	19	25 mg	
280				Cannabis Extract	2	25 mg	
281		.004	dihydromorphinone hydrochloride	Dilaudid	2	100	*C*-78%, *A*-0, *B*-0

282				Marijuana	2	25 mg	
282		.004	methyldihydromorphinone hydrochloride	Metopon Hydrochloride	2	100	*C*-83%, *A*-0, *B*-0 V
282				Cubeb	17 *h*	25 mg	
283		.005	dihydrocodeine	Paracodin	2	25	(*o*)
283		.003	dihydrodesoxymorphine tartrate	Desomorphine	2	20	*C*-90%, *A*-0, *B*-0 V
284				Yen Shee (*x*)	2	25 mg	
284				Oregano	19	25 mg	
285		.004	morphine sulfate pentahydrate		2	100	*C*-87%
285		.005	*N*-allylnormorphine hydrochloride	Nalline	2	100	*C*-87%, *A*-0, *B*-0 V
285		.004	codeine sulfate pentahydrate		2	100	*C*-65%, *A*-19%, *B*-0
285		.004	ethylmorphine hydrochloride	Dionin	2	100	(*o*)
285				Postum	19	1 ml	
285				Coca Cola	19	1 ml	
285				Coffee	19	1 ml	
285				Opium (*x*)	2	25 mg	
333	252	.057 .046	cotarine		2	12	(*o*)

Table I *D*

List of Substances in the Aqueous Layer *D*, Which Have Specific Absorption Bands in the Region from 220 to 400 nm (mμ)
Solvent as indicated
All photometric data refer to a light path of 1.00 cm
Absorptivity *a* is the absorbance computed for a concentration of 1 μg/ml (1 ppm)

Peaks of Absorbance			Chemical Name	Trade Name	Use	Conc. Used in Det. of Absorbance ppm	Recovery Data
Wave Lenght							
Max. of Absorbance nm	Secondary Peaks nm	Absorptivity *a*					
220	297	.035 .016	*dl* 3,4-dihydroxy-2-(methyl amino methyl) benzyl alcohol	Adrenaline 0.1 m H_2SO_4	7	10	*D*-100%, *A*-0, *B*-0, *C*-0 IV
226	249 282	(*a*)	*b*-diethylaminoethyl-xanthine-9-carboxylate methobromide	Banthine sat. aq. $NaHCO_3$	6		
228	263 345	.068 .065 .059		Berberine Hydrochloride 0.1 m H_2SO_4	18	10	*D*-60%, *A*-0, *B*-0, *C*-15%
252	222 350	.095 .093 .040	phloroglucinol	borate buffer of pH 9.4	17 *g*	5	*D*-59%, *A*-0, *B*-0, *C*-0 II
262 (*F*)		.020	nicotinic acid hydrochloride	Niacin borate buffer of pH 9.4	16		
292	234	.075 .063	uric acid	borate buffer of pH 9.4	17 *c*	5	*D*-98%, *B*-0 II
356		.065	2,4,6-trinitrophenol	Picric Acid borate buffer of pH 9.4	17 *d*, *h*	10	*D*-84%, *B*-4%

Table II. Compounds Which Do Not Exhibit Specific Absorption in the region 220 to 400 nm (mμ) and $b = 1.00$ cm

	Usage	Concentration ppm
In aqueous borate buffer p_H 9.4		
B-Lactose	17 *f*	10000
Oxalic acid	17 *f*	100
Picrotoxin	9	100
Potassium cyanide	18	100
Potassium thiocyanate	17 *f*	50
Sodium azide	18	10
Sodium sulfite	17 *f*	10
Starch, corn	17 *f*	1000
Sucrose	17 *f*	1000
Trimethadione	5	10
Mesantoin	5	40
Sodium nitrate	11, 17 *f*	50
Citric acid	17 *f*	1000
Fumaric acid	17 *c*	100
Succinic acid	17 *c*	1000
In aqueous 0.1 m sulfuric acid		
Metrazol	9	100
Putrescine HCl	17 *c*	1000
Pilocarpine HCl	17 *h*	25
Arecoline	8	100
Hydroxylamine HCl	17 *f*	100
In 50% alcohol-water (v/v)		
Chlorobutanol	3	100
Digitonin	17 *f*	1000
Hexachlorocyclohexane	12	100
Bromodiethyl acetyl urea	15	50

Table III. Compounds Undergoing Ionization and Changes in the Ultraviolet Spectrum

Acid solvent: aqueous 0.1-m H_2SO_4
Alkaline solvent: aqueous 0.2-m NaOH
All photometric measurements refer to a light path of 1.00 cm
Absorptivity *a* is the absorbance computed for a concentration of 1 μg/ml (1 ppm)

Compound	Form	Solvent	*a*	Wave Length nm
Estrone	Phenol	acid	.008	280
	Phenolate	alk.	.011	298

(Continuation of Table III)

Compound	Form	Solvent	a	Wave Length nm
Benzoic acid	Acid	acid	.091	230
	Benzoate ion	alk.	.009	274
m-Cresol	Phenol	acid	.013	272
	Phenolate	alk.	.024	289
Diethylstilbestrol	Phenol	acid	.053	232
	Phenolate	alk.	.075	261
Phenol	Phenol	acid	.017	270
	Phenolate	alk.	.028	287
Theophylline	Phenol	acid	.053	268
	Phenolate	alk.	.064	275
Thymol	Phenol	acid	.014	274
	Phenolate	alk.	.026	292
Aconitine	Not known	acid	.023	234
		alk.	.014	226
N-Allylnormorphine hydrochloride	Phenol	acid	.005	285
	Phenolate	alk.	.007	298
Aniline sulfate	Aniline (base)	alk.	.060	230
	Anilinium ion	acid	.001	256
Berberine Hydrochloride	No significant change			
Cinchonidine sulfate		alk.	.099	227
			.015	290
		acid	.106	236
			.021	316
Codeine sulfate	No significant change			
Dihydrocodeine	No significant change			
Dihydrocodeinone enol acetate	No significant change			
Dihydro desoxymorphine tartarate	Phenol	acid	.003	283
	Phenolate	alk.	.006	297
Dihydrohydroxycodeine	No significant change			
Dihydromorphinone hydrochloride	Phenol	acid	.004	281
	Phenolate	alk.	.007	291
l Dromoran tartarate	Phenol	acid	.005	279
	Phenolate	alk.	.007	299

(Continuation of Table III)

Compound	Form	Solvent	α	Wave Length mμ
Emetine hydrochloride	No significant change			
Eserine* hydrochloride	Phenolic ester	acid	.009	305
			.039	246
	Ester → phenolate	alk.	.046	294
			.043	220
	Phenolate → phenol	acid	.043	285
Ethyl morphine hydrochloride	No significant change			
Heroin*	Phenolic ester	acid	.005	279
	Ester → phenolate	alk.	.009	297
	Phenolate → phenol	acid	.004	285
Hydrastine hydrochloride	(Lactone) ion	acid	.013	293
	Base (carboxylate ion)	alk.	.013	286
Hydroxylamine hydrochloride	Ion	acid	nil	nil
	Base	alk.	.002	298
Isoquinoline	Ion	acid	.034	332
			.015	274
			.334	227
	Base	alk.	.023	320
			.027	268
			.232	221
Morphine sulfate	Phenol	acid	.004	285
	Phenolate	alk.	.011	297
Narcotine	Lactone	acid	.009	312
	Base (carboxylate ion)	alk.	.009	281
Nicotine sulfate	Base	alk.	.021	261
	Ion	acid	.034	259
Nisentil hydrochloride	No significant change			
Optochin hydrochloride	Ion	acid	.015	348
			.012	317
			.081	251
	Base	alk.	.012	330
			.010	282
			.088	232
Papaverine hydrochloride	Ion	acid	.021	309
			.017	285
			.156	251
	Base	alk.	.012	326
			.020	278
			.167	238

(Continuation of Table III)

Compound	Form	Solvent	a	Wave Length nm
Pyridine	Base	alk.	.031	250
	Ion	acid	.068	256
Quinine	Ion	acid	.014	347
			.011	317
			.070	250
	Base**	alk.	.010	328
			.035	267
			.076	232
Quinoline	Base	alk.	.027	312
			.026	276 to 288
			.229	226
	Ion	acid	.054	313
			.275	234
Thebaine	No significant change			

* The phenolic ester is measured in acid solution, then hydrolysis is induced by adding enough concentrated NaOH solution to make solvent 0.2-m with NaOH; after hydrolysis, this solution contains the phenolate ion. Then sufficient concentrated acid is added to form the phenolic form in 0.1-m H_2SO_4. The volume changes are approximately 2 per cent and are neglected in computation of the absorptivity.

$$\text{Phenolic Ester} \xrightarrow[\text{not reversible, rapid}]{+\ OH^-} \text{Phenolate Ion} \underset{+\ OH^-\ \text{reversible}}{\overset{+\ H^+}{\rightleftharpoons}} \text{Phenol}$$

** Changes slowly in 0.2-m NaOH at room temperature and 10 ppm concentration to yield substance whose curve is listed.

Acknowledgment

The authors express appreciation to *Henry Inami* who performed a large portion of the experimental work.

The studies were supported by Grant-in-Aid No. G-3531 from the United States Department of Health, Education, and Welfare and the National Institute of Health, Bethesda, Maryland.

Summary

Spectrophotometric data for 166 organic compounds, 25 vegetable materials, and 4 human biological specimens are arranged in tables which conform to a simple scheme of preliminary seperation into four groups. A third table serves for the identification of substances with

similar absorption spectra by the change in the absorptive behaviour on alteration of the p_H.

The authors have available sets of 169 absorbance-wave length curves in reproductions of a size allowing a space of 6.2 cm × 4.5 cm for each graph. A limited number of these sets of reproductions will be furnished to interested readers upon request.

Zusammenfassung

Spektrophotometrische Daten für 166 organische Verbindungen, 25 Pflanzenstoffe und 4 menschliche Stoffwechselprodukte sind in Tabellen so angeordnet, daß sie sich zur Arbeit nach einem einfachen Trennungsgang eignen, der diese Stoffe in vier Gruppen teilt. Eine dritte Tabelle dient der Erkennung von Stoffen mit ähnlichen Absorptionsspektren mit Hilfe der Verschiebungen im Absorptionsverhalten, die bei Änderungen des p_H auftreten.

Die Autoren verfügen über Reproduktionen von 169 Absorptionskurven im Format 6,2 cm × 4,5 cm. Eine beschränkte Zahl dieser Diagramme steht interessierten Lesern auf Anfrage zur Verfügung.

Résumé

Les données spectrophotométriques concernant 166 composés organiques, 25 substances végétales, et 4 échantillons biologiques humains ont été réunies dans des tables établies suivant un schéma simple de séparation préliminaire en quatres groupes. Une troisième table permet l'identification de substances ayant un spectre d'absorption semblable d'après la variation de l'absorption en fonction de celle du p_H.

Les auteurs disposent de jeux de 169 courbes absorption-longueur d'onde en reproductions dont les dimensions sont telles que chaque graphique peut occuper une espace de 6,2 cm × 4,5 cm. Ils sont susceptibles de fournir à la demande un nombre limité de ces jeux de reproductions aux lecteurs intéressés.

Bibliography

[1] *A. I. Biggs*, J. Pharm. Pharmacol. **4**, 479 (1952).

[2] *V. Brustier*, *P. Guilhem*, and *P. Bourbon*, Tunisie Medicale 892 (1950).

[3] *N. D. Coggeshall*, Analyt. Chemistry **22**, 381 (1950).

[4] *K. Dimroth*, Angew. Chem. **52**, 545 (1939).

[5] *R. A. Friedel* and *M. Orchin*, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds. New York: Wiley. 1951.

[6] *L. R. Goldbaum*, J. Pharmacol. **94**, 68 (1948).

[7] *L. R. Goldbaum*, Analyt. Chemistry **24**, 1604 (1952).

[8] *G. Gorbach* and *A. Haack*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1751.

[9] *T. C. Gould* and *C. H. Hine*, J. Lab. Clin. Med. **34**, 1462 (1949).

[10] *T. C. Gould*, *E. Mayo*, and *K. Bowman*, Federation Proc. **8**, 295 (1949).

[11] *H. K. Hughes*, et al., Analyt. Chemistry **24**, 1349 (1952); on definitions and directions for use of photometer see *A. A. Benedetti-Pichler*, Essentials of Quantitative Analysis. New York: Ronald Press Co. 1956.

[12] *N. H. Ishlar*, *T. P. Finucaine*, and *E. Borker*, Analyt. Chemistry **20**, 1162 (1948).

[13] *S. Kaye* and *E. C. Hoff*, J. Crim. Law Criminol., Pol. Sci. **43**, 246 (1952).
[14] *P. Lous*, Acta Pharmacol. **6**, 227 (1950).
[15] *M. J. Murray*, Analyt. Chemistry **21**, 941 (1949).
[16] *G. W. Roche* and *H. N. Wright*, Arch. Ind. Hyg. & Occup. Med. **8**, 507 (1953).
[17] *W. A. Schroeder*, *P. E. Wilcox*, *K. N. Trueblood*, and *A. O. Dekēr*, Analyt. Chemistry **23**, 1740 (1951).
[18] *J. T. Walker*, *R. S. Fischer*, and *J. J. McHugh*, Am. J. Clin. Path. **18**, 451 (1948).
[19] *B. Warhowsky* and *E. J. Shantz*, Analyt. Chemistry **22**, 460 (1950).
[20] *E. W. Washburn*, International Critical Tables. New York: McGraw-Hill. 1926–1930.
[21] *C. O. Willits*, *M. L. Swain*, *J. A. Connelly*, and *B. A. Brice*, Analyt. Chemistry **22**, 430 (1950).

Aus der ärztlichen Abteilung und dem organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Die Bestimmung kleiner Mengen E 605 (Parathion, O,O-Diäthylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) und Methyl-E 605 (O,O-Dimethylthiophosphorsäure-O-p-nitrophenylester) in Luft und Bodenstaub*

Von

W. Pilz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 13. September 1957)

Der Bestimmung der Insektizide E 605 (I) und Methyl-E 605 (II) in der Arbeitsluft von Betrieben, die sich mit der Herstellung und Abfüllung dieser Produkte beschäftigen, sowie in der verbrauchenden Landwirtschaft kommt besonders in der warmen Jahreszeit gesteigerte Bedeutung zu.

Die zur Spurenbestimmung meist herangezogene sogenannte „Azomethode"[9,1], die auch bei forensischen Analysen als nicht mehr ausreichend befunden wird[10,13,7], kann bei Luftanalysen in Arbeitsräumen nicht verwendet werden, da man namentlich in chemischen Fabriken das Vorhandensein geringer Mengen aromatischer Amine, die einen Gehalt an I bzw. II vortäuschen würden, niemals ausschließen kann. Die Gelbfärbung des bei der alkalischen Verseifung entstehenden p-Nitrophenols, die auch zur kolorimetrischen Bestimmung herangezogen wurde[11], ist auch nicht spezifisch und nicht genügend empfindlich.

Die Messung der UV-Absorption[3,4,6] liefert zwar bei reinen Produkten gute Werte, zur Luftanalyse kann sie aber nicht herangezogen werden, da viele, häufig in der Arbeitsluft vorhandene Lösungsmittel stören (z. B. Benzol in geringen Mengen, vgl. [6]).

Es bleibt noch die Möglichkeit, das nach der alkalischen Verseifung entstandene p-Nitrophenol zu p-Aminophenol zu reduzieren und mit einem Phenol zu Indophenolblau umzusetzen[15,12,5], das photometrisch bestimmt werden kann.

* Herrn Prof. Dr. *Hans Lieb* zum 70. Geburtstag gewidmet.

1. Absorption von I und II aus Luft

Hirt und *Giscland*[6] beschreiben eine Apparatur zur Absorption von I aus Luft (Hersteller: Scientific Glass Apparatus Co., Bloomfield, N. J., USA.). Als Absorptionsmittel wurden 95%iger Alkohol, 2-Äthylhexylalkohol und Methanol verwendet. Da dieses Gerät bei der praktischen Raumluftanalyse wenig geeignet erscheint, wurde das Impingergerät

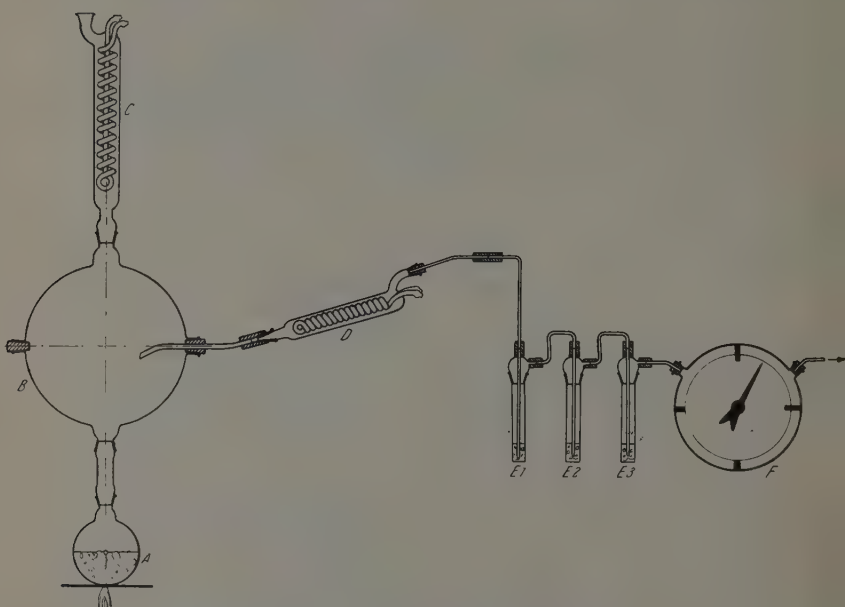


Abb. 1. Apparatur zur Prüfung der Absorption aus Luft

(Mine Safety Appliance Co., Pittsburg, USA.), das sich schon verschiedentlich, besonders wegen seiner Handlichkeit, bewährt hat, verwendet. Eine genaue Beschreibung nebst Abbildung findet sich bei *Marcali*[8].

Nach *Hirt* und *Giscland*[6] können mit beiden der oben erwähnten Apparaturen bei Strömungsgeschwindigkeiten von 0,5 bis 2 l/min mindestens 90% der vorhandenen Menge I aus Luft absorbiert werden.

Zur Nachprüfung speziell dieses Befundes und zur allgemeinen Untersuchung der Absorptionsverhältnisse wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur benutzt. *B* ist ein 5 l fassender Rundkolben, an dessen Hals ein gut wirksamer Rückflußkühler *C* aufgesetzt ist. In zwei gegen-

über liegende Seiten und in den Boden des Kolbens ist je ein Ansatz eingeblasen. Durch den Bodenansatz wird das entsprechende Gas bzw. der Dampf eingeblasen, während bei beiden oder bei einem der seitlichen Ansätze Gas bzw. Dampf entnommen wird. Der Dampf wird über einen Rückflußkühler *D* durch drei hintereinandergeschaltete Impingerabsorptionsröhrchen (die lichte Weite der Öffnungen der Einleitungsrohre beträgt 1 mm) und eine Gasuhr *F* von einer Wasserstrahlpumpe angesaugt. Der Kühler *D* muß so bemessen sein, daß das Gas nach Passieren desselben Zimmertemperatur hat; außerdem wird hierbei die Hauptmenge Wasser abgeschieden.

In *A* wurde jeweils eine Lösung von zirka 1 g I oder II und 2 ml konz. H_2SO_4 im Liter verwendet. Die Luft wird durch die obere Öffnung des Rückflußkühlers *C* angesaugt, passiert den Dampfraum in *B*, wobei sie die zu prüfende Substanz mitnimmt und gelangt über *D* in die Absorptionsvorrichtung.

Die Impingerabsorptionsröhrchen E_1, E_2 und E_3 wurden mit jeweils 10 ml der als Absorber zu prüfenden Flüssigkeit beschickt und nach dem Durchsaugen von jeweils 100 l Luft der Inhalt jedes einzelnen Röhrchens gesondert nach der weiter unten mitgeteilten Arbeitsvorschrift analysiert. Die dabei erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Absorption von I und II aus Luft

Absorptionsmittel	E_1* %	E_2* %	E_3* %	Geschw. l/min.	Bemerkung**
Äthylalkohol	88,3	10,9	0,7	1,94	nicht quantitativ
Methylalkohol	88,5	11,18	0,32	1,25	„ „
Isopropylalkohol ...	96,4	1,93	1,67	2,13	„ „
Methylglykol	98,5	1,10	0,40	1,98	„ „
Absorber *E*	99,7	0,30	0,0	1,86	Absorption quantitativ

* $E_1 + E_2 + E_3 = 100\%$.

** Die Gesamtabsorption verläuft nur quantitativ, wenn mindestens E_3 frei von der zu bestimmenden Substanz bleibt.

Unter allen Absorptionsmitteln bewährte sich der Absorber *E* (Methylglykol : 1-n NaOH = 1 : 1) am besten. In weiteren Versuchen konnte festgestellt werden, daß bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 1,32 l/min und Verwendung von 10 ml Absorber *E* bis zu 99,9% der Gesamtmenge in E_1 festgehalten wurde; in E_2 wurde höchstens 0,1% gefunden, während E_3 frei von I bzw. II war. Für die praktische Analyse wurde daher eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/min vorgeschrieben, die erhaltenen Resultate können als quantitativ angesprochen werden.

Welch und *West*[14] beschrieben die Absorption von Trimethylphosphit aus Luft an Silicagel. Da diese Art der Absorption gewisse Vorteile versprach, wurde versucht, auch die Ester I und II an Silicagel zu fixieren. Hierzu wurden drei Absorptionsröhrchen nach den Angaben der Verfasser verwendet, die sich in der oben beschriebenen Apparatur an Stelle von E_1 bis E_3 befanden. Zur Kontrolle der Aufnahme war vor der Gasuhr noch ein Impingerabsorptionsröhrchen (mit 10 ml Absorber beschickt) geschaltet.

Je nach der Korngröße des verwendeten Silicagels ließen sich wechselnde Mengen von I und II fixieren, die aber höchstens 71% der Gesamtmenge ausmachten, während mindestens 29% in dem hinter das Silicagel geschalteten Absorber *E* gefunden wurden (Absorptionsröhrchen 1 + 2 + + 3 + Impingerabsorption = 100%). Da auch weitgehende Abänderungen im Hinblick auf das Silicagel (Korngröße, Feuchtigkeitsgehalt usw.) keine wesentliche Besserung der Verhältnisse brachten, legte man sich endgültig auf die Verwendung von 10 ml Absorber *E* und eines Impingerabsorptionsröhrchens mit einer lichten Weite des Einleitungsrohres von 1 mm fest.

Da I und II anschließend in der Absorptionslösung verseift werden, wurde geprüft, ob nach dem Durchleiten größerer Luftvolumina der Absorber *E* noch brauchbar bleibt. Es stellte sich heraus, daß 300 l durchgesaugte Luft den Absorber in seiner Wirksamkeit nicht verändern, da nachher zugesetztes I quantitativ bestimmt werden konnte, ohne daß eine Störung eintrat.

Eine Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit bei den hier in Frage kommenden Konzentrationen von I und II mit Absorber *E* bei Wasserbadtemperatur zeigte, daß nach spätestens 10 bis 15 Minuten quantitative Verseifung eingetreten war, was mit den Befunden von *Breinlich*[2] weitgehend übereinstimmt. Bei Einsatz äquivalenter Mengen von I, II oder freiem p-Nitrophenol wurden dieselben Extinktionswerte gefunden. Aus Sicherheitsgründen wurde für die praktische Analyse eine Verseifungszeit von 30 Minuten vorgeschrieben.

2. Auswahl der Kondensationskomponenten, Spezifität

v. Eicken[5] verwendet zur Indophenolreaktion als Kondensationskomponente o-Kresol, während *Waldmann* und *Krouse*[12], sowie *Mountain, Zlotolow* und *O'Conor*[15] Phenol vorschlagen. Um festzustellen, welches von beiden analytisch günstiger ist, und um das Verhalten einiger weiterer Komponenten zu studieren, wurden folgende Substanzen mit in die Untersuchung einbezogen:

Phenol	2,6-Diäthylphenol-(1)
o-Kresol	2,5-Dimethylphenol-(1)
p-Kresol	3-Methyl-5-äthylphenol-(1)

Es wurde nach Arbeitsvorschrift (s. weiter unten) vorgegangen, als Analysensubstanz diente II, wobei jedoch von den Phenolen je 1 ml einer 10%igen methanolischen Lösung zugesetzt wurde, während der Boratpuffer phenolfrei war, aber sonst die beschriebene Zusammensetzung hatte (vgl. Abschnitt 6, „Reagens *B*").

Mit jeder der zu prüfenden Substanzen wurde eine aus acht Meßpunkten bestehende Eichkurve hergestellt und zu jedem Wert der Berechnungsfaktor F (Extinktion $10\,\text{mm} \cdot F = \mu\text{g}$ I/ml Meßlösung) ermittelt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Indophenolfarbstoffe aus Methyl-E 605

Komponente	F (Mittel)	Bemerkung
Phenol	9,34	Kurve linear
o-Kresol	14,90	Kurve linear
p-Kresol	22,30	Kurve nicht linear
2,6-Diäthylphenol-(1)	11,55	Kurve nicht linear, Maximum bei 590 mμ
2,5-Dimethylphenol-(1)	16,65	Kurve nicht linear
3-Methyl-5-äthylphenol-(1)	133,5	Kurve linear

Es ist ersichtlich, daß unter den drei Substanzen, die eine lineare Eichkurve liefern, dem unsubstituierten Phenol wegen des günstigsten Berechnungsfaktors der Vorrang zu geben ist. Um Volumen zu sparen, wurde für die praktische Analyse das Phenol in Boratpuffer gelöst.

Zur Prüfung der Spezifität wurden außer dem (aus den Phosphorsäureestern I und II durch Verseifung erhaltenen) p-Nitrophenol noch folgende Produkte auf ihr Verhalten bei der Indophenolreaktion untersucht:

o-Nitrophenol
m-Nitrophenol
2,4-Dinitrophenol-(1)
2,4,6-Trinitrophenol-(1)
4-Chlorbenzol
6-Chlor-2,4-Dinitrophenol-(1)
2,4,5-Trichlorphenol-(1)

Um den Verhältnissen der Praxis so weit als möglich gerecht zu werden, wurden keine gereinigten, sondern technische Produkte, wie sie in der chemischen Großindustrie üblicherweise verarbeitet werden, verwendet. Lediglich das o-Nitrophenol enthielt geringe Mengen des p-Isomeren, die Substanzen hatten wechselnden Wassergehalt.

Die Prüfung vollzog sich in folgender Weise: 1 ml methanolischer Lösungen der erwähnten Produkte, die einen Gehalt von jeweils etwa 1 mg/ml hatten (wegen der Konsistenz einzelner Produkte mußte auf exakte Einwaagen verzichtet werden; der Einsatz entsprach einer Konzentration von zirka 20 μg/ml der Meßlösung), wurden mit 10 ml

Absorber *E* und 10 ml Reagens *A* (vgl. Abschnitt 6) versetzt, mit 1 ml Titan(III)-chlorid reduziert, nach Arbeitsvorschrift aufgearbeitet und die erhaltenen Lösungen nach 6 Stunden im Elko II bei 20 mm Schichtdicke und Filter 62,5 gegen Wasser gemessen.

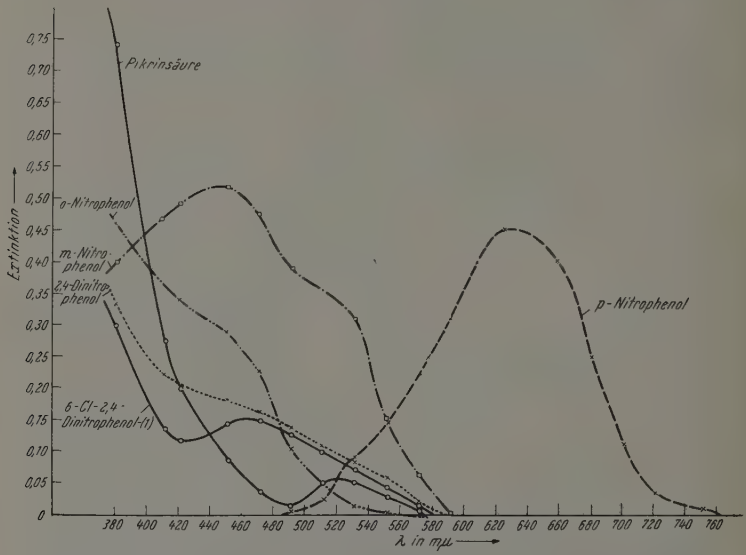


Abb. 2. Spektren der Farbstoffe, die verschiedene Phenole bei der Indophenolreaktion liefern

Tabelle 3. Indophenolfarbstoffe aus verschiedenen Nitro- und Chlorphenolen mit Phenol als Kondensationskomponente

Substanz	Färbung	Absorptions-max.* mμ	Extinktion**
o-Nitrophenol (techn.)	gelb	380	0,013
m-Nitrophenol	rotbraun	450	0,00
p-Nitrophenol (2,13 μg/ml)...	blau	628	0,900
o-Nitrophenol (chrom. rein)..	gelb	380	0,00
2,4-Dinitrophenol-(1)	braun	380	0,00
2,4,6-Trinitrophenol-(1).....	orange-braun	380	0,00
4-Chlorphenol-(1)	farblos	—	0,00
2,4,5-Trichlorphenol-(1)	farblos	—	0,00
6-Chlor-2,4-dinitrophenol-(1) .	schmutzig-braun	380	0,00

* Absorptionsmaximum im sichtbaren Spektralbereich.
** Extinktion bei 625 mμ und 20 mm Schichtdicke.

Außerdem wurden, sofern die Lösungen gefärbt waren, die Spektren zwischen 380 mμ und 750 mμ aufgenommen. Da es hierbei nur auf den Kurvenverlauf und die Lage der Maxima, nicht aber auf die Beziehung Extinktion-Konzentration ankam, wurde, um in vergleichbaren Extinktionsbereichen zu bleiben, die Schichtdicke jeweils der Farbdichte der einzelnen Lösungen angepaßt. Die Resultate sind aus Abb. 2 ersichtlich.

Aus Tabelle 3 geht hervor, daß keine der untersuchten Substanzen bei der Indophenolreaktion Farbstoffe liefert, die bei 625 mμ absorbieren. Somit ist die hier mitgeteilte Methode weitgehend spezifisch für p-Nitrophenol, bzw. die Phosphorsäureester I und II.

3. p_H-Abhängigkeit der Farbstoffbildung

Eine größere Anzahl Ansätze gleicher Konzentration an I (und der dazu äquivalenten Konzentration an II) wurde bei wechselnden p_H-Werten (p_H der fertigen Meßlösung, alle Werte elektrometrisch kontrol-

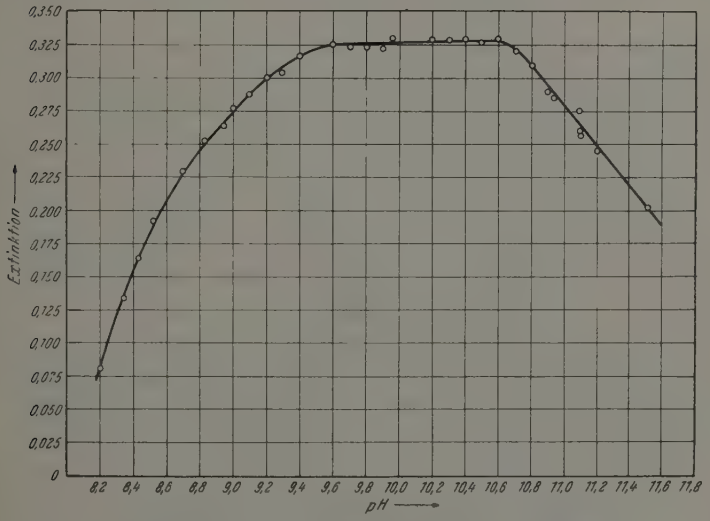


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H-Wert der Meßlösung

liert) zur Reaktion gebracht. Das Optimum liegt zwischen p_H 9,6 und p_H 10,5 (in diesem Bereich ist bei gleichbleibender Konzentration die Beziehung zwischen p_H und Extinktion durch eine Gerade dargestellt), was mit dem Verhalten anderer Indophenole übereinstimmt (z. B. aus Dibromchinonchlorimid und Phenol).

In der Arbeitsvorschrift sind die Reagenzien so gewählt, daß die Meßlösungen ein p_H von 9,8 bis 10,2 haben, also etwa in der Mitte des flachen Stückes der Kurve in Abb. 3 (Zusammenstellung aller Meßwerte) liegen.

4. Stabilität der Färbung

Die Entwicklung der vollen Intensität dauert verhältnismäßig lange, ist temperaturabhängig und nach $4^1/_2$ Stunden (bei Zimmertemperatur) beendet. Die Lösungen sollen nach ihrer Fertigstellung wenigstens

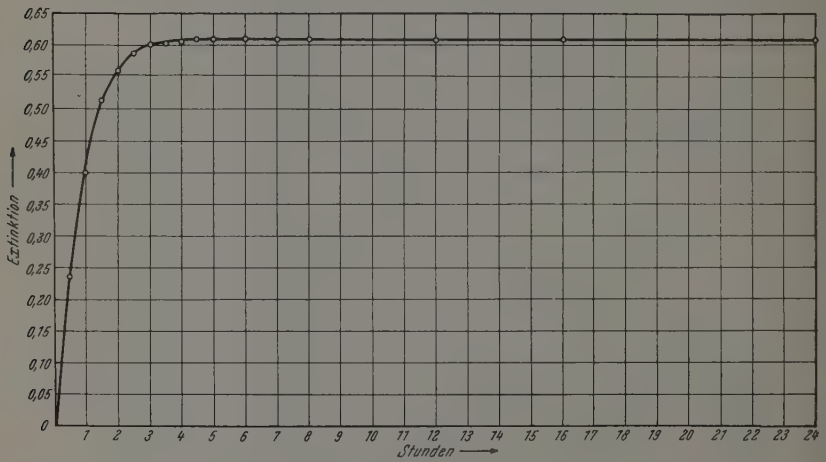


Abb. 4. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit

6 Stunden stehen, bevor die photometrische Messung vorgenommen werden kann. Bemerkenswert ist die Stabilität; die Farbintensität bleibt mindestens 96 Stunden unverändert. Die gemessenen Werte sind in einer Kurve dargestellt (Abb. 4), weshalb hier auf eine gesonderte Wiedergabe der einzelnen Meßwerte verzichtet werden kann.

5. Analyse von Stauben, Erdreich, Kleidung usw.

In industriehygienischer Sicht erscheint außer der Kontrolle der Arbeitsraumluft auch die Analyse von in den Arbeitsräumen liegendem Staub, der Kleidung der dort beschäftigten Personen usw. von Interesse.

Zur analytischen Untersuchung wurden durch Einwaage Mischungen von I mit (jeweils auf Blindwert kontrolliertem) Kaolinpulver, Mauerkalk, Bausand, Ziegelstaub und (getrockneter) Gartenerde hergestellt. Die Kontrolle der Staubverreibungen wurde durch Ätherextraktion, Ab-

dampfen des Äthers, Aufnahme in Alkohol und Bestimmung nach *Averell* und *Norris*[1] durchgeführt.

Außerdem wurde in einer wäßrigen Emulsion von I (Lösung von E 605 forte) ein Stück vorher mit organischen Lösungsmitteln gereinigtes Leinen getränkt und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Der Gehalt wurde wie oben beschrieben nach *Averell* und *Norris*[1] bestimmt.

Analysenversuche führten zu der in Abschnitt 7 b festgelegten Arbeitsvorschrift. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle 4. Beleganalysen: Analyse von Stauben und Rückständen

Material	Gehalt an I oder II %	gefunden %	Fehler %
Kaolin	2,25	2,29	+ 0,04
		2,18	— 0,11
		2,20	— 0,05
Kaolin	0,58	0,57	— 0,01
		0,58	0,0
		0,58	0,0
Mauerkalk	1,09	1,00	— 0,09
	1,09	1,15	+ 0,04
		1,10	+ 0,01
Bausand	0,35	0,34	— 0,01
		0,35	0,0
		0,38	+ 0,03
Gartenerde	0,83	0,86	+ 0,03
		0,91	+ 0,08
		0,90	+ 0,07
Ziegelstaub	1,42	1,40	— 0,02
		1,38	— 0,04
		1,39	— 0,03
Leinen (ungefärbt)	0,082	0,09	+ 0,008
		0,083	+ 0,001
		0,080	— 0,002

Es bleibt zu bemerken, daß bei der Analyse von Arbeitskleidung und anderem gefärbtem Material gelegentlich bei der alkalischen Verseifung im Laufe der Analyse Farbstoffe in kleinen Mengen in Lösung gehen können, die bei 625 mμ absorbieren und damit einen Gehalt an I bzw. II vortäuschen können. Zur Ausschaltung dieser Fehlermöglichkeit wurde die Arbeitsvorschrift 7 c ausgearbeitet. Hierbei wird gegen einen in gleicher Weise verseiften und reduzierten, aber nicht mit Phenol umgesetzten Ansatz gleicher Konzentration als Blindwert gemessen.

6. *Reagenzien und Lösungen*

Absorber E: Gleiche Volumteile Glykolmonomethyläther und 1-n NaOH werden gemischt. Der Absorber ist mindestens 2 Wochen haltbar, eine geringfügige Gelbfärbung ist ohne Einfluß auf die Analysenresultate.

Titan(III)-chlorid: 15 ml 15%iges $TiCl_3$ (Merck) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung muß täglich frisch angesetzt werden.

Reagens A: 38,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ werden in einem 1000-ml-Meßkolben in zirka 700 ml Wasser bei gelinder Wärme gelöst, dann 50,0 g Phenol p. A. eingetragen und mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Reagens B: Hergestellt wie Reagens *A*, jedoch ohne Phenol: 38,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ werden zu 1000 ml gelöst.

Puffer 10,2: 38,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ + 120 ml 1-n NaOH werden zu 1000 ml gelöst (Kontrolle durch elektrometrische p_H-Messung!).

7. *Arbeitsvorschriften*

a) Luftanalyse

Durch ein mit 10 ml Absorber *E* beschicktes Absorptionsröhrchen wird eine gemessene Menge Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von höchstens 1 l/min gesaugt. Der Inhalt wird dann in einen 50-ml-Meßkolben gespült und während 30 Minuten am siedenden Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von 10 ml Reagens *A* trägt man 1 ml $TiCl_3$ ein, worauf sich die Lösung schwarz färbt. Nun wird so lange intensiv geschüttelt, bis der sich absetzende Niederschlag von TiO_2 rein weiß geworden ist. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben; die ersten Anteile des Filtrates (zirka 10 ml) werden verworfen. Die photometrische Messung erfolgt frühestens nach Ablauf von 6 Stunden, spätestens aber nach 96 Stunden. Gemessen wird bei 625 mμ (Filter S 62,5, Elko II) gegen Wasser. Die zu wählende Schichtdicke richtet sich nach der Farbstärke der Meßlösung, die gemessene Extinktion wird auf 10 mm Schichtdicke umgerechnet.

Berechnung: $E \cdot 10{,}32 = \mu g$ I/ml Meßlösung,
$E \cdot 9{,}34 = \mu g$ II/ml Meßlösung.

(*E* ist die einer Schichtdicke von 10 mm entsprechende Extinktion.)

b) Analyse von Stauben und Rückständen

Die Einwaage (je nach Gehalt, z. B. bei 2% Wirkstoffgehalt zirka 0,05 g) wird in einem 100-ml-Meßkolben gespült, nach Zusatz von 20 ml Absorber *E* 30 Minuten am siedenden Wasserbad verseift, mit 20 ml Reagens *A* und 2 ml $TiCl_3$ versetzt, bis zum Farbloswerden [bzw. bis zum Verschwinden des schwarzen $Ti(OH)_3$] geschüttelt, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt und wie wei *a*) filtriert. Erweist sich die

Färbung nach Ablauf von 6 Stunden als zu stark, werden 5 ml der Lösung in einen 50-ml-Meßkolben pipettiert und mit Puffer 10,2 zur Marke aufgefüllt.

Die Berechnung erfolgt unter Berücksichtigung etwaiger Verdünnungen wie unter *a*) angegeben.

c) Analyse von gefärbtem Material

Die Einwaage wird in einem 50-ml-Meßkolben nach Zusatz von 20 ml Absorber *E* verseift (30 Minuten am siedenden Wasserbad) und nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt. Aus diesem Kolben (*A*) pipettiert man nun 25 ml in einen zweiten 50-ml-Meßkolben (*B*), setzt in *A* 10 ml Reagens *A* und in *B* 10 ml Reagens *B* zu, dann wird in beiden Kolben mit je 1 ml $TiCl_3$ reduziert und wie bei a) beschrieben aufgearbeitet. Gemessen wird die Lösung *A*, wobei Lösung *B* als Leerwert dient.

Die Berechnung erfolgt wie oben angegeben.

8. Eichkurve, Meßbereich

Eichkurven von I und II wurden nach Arbeitsvorschrift 7 a (I und II wurden dabei in methanolischer Lösung zugesetzt) hergestellt. Es herrscht strenge Linearität zwischen $1{,}0 \cdot 10^{-7}$ g/ml und $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ g/ml. Das Lambert-Beersche Gesetz ist in diesem Konzentrationsbereich erfüllt. Die Steigungen der Eichkurven (durch den Ursprung laufende Gerade) sind durch die in 7 a festgelegten Berechnungsfaktoren gegeben.

Bei einer Probenahme von 300 l Luft liegt die unterste Erfassungsgrenze bei mindestens $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ p. p. m. I oder II, was bei einem MAK-Wert von 0,1 mg/m³ für I (Deutsche MAK-Liste 1956) bei weitem ausreicht.

Die in größerer Zahl durchgeführten Beleganalysen, wobei nach Arbeitsvorschrift 7 a gearbeitet wurde und als Analysengut methanolische Lösungen von I oder II zugesetzt wurden, brachten gleiche oder bessere Resultate als in Tabelle 4 wiedergegeben, weshalb auf eine gesonderte Aufführung verzichtet werden kann. Der maximale Fehler betrug $\pm$ 3,50% (abs.).

Zusammenfassung

Die Absorption von E 605 und Methyl-E 605 aus Luft wird untersucht und ein Verfahren zur quantitativen Absorption beschrieben. Aus einer Reihe möglicher Kondensationskomponenten für die Indophenolreaktion mit dem aus den beiden Phosphorsäureestern durch Verseifung und Reduktion erhaltenen p-Aminophenol wird unsubstituiertes Phenol als die Substanz mit dem günstigsten Verhalten ausgewählt. Die Indophenolreaktion ist weitgehend spezifisch, da außer p-Nitrophenol keines der (untersuchten) Nitro- und Chlorphenole Farbstoffe liefert, die im Ab-

sorptionsmaximum des Indophenols aus p-Nitrophenol absorbieren. Die unterste Erfassungsgrenze der Luftanalyse liegt bei $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ p. p. m. Analysenvorschriften werden mitgeteilt.

Summary

The absorption of E 605 and methyl E 605 from air was studied and a method is described for the quantitative absorption. From among a number of possible condensation components for the indophenol reaction with the *p*-aminophenol, obtained from the two phosphoric acid esters and reduction, unsubstituted phenol was selected as the substance with the most favorable behavior. The indophenol reaction is quite specific since, with the exception of *p*-nitrophenol, none of the (studied) nitro- and chlorophenols yielded coloring matters which absorb in the absorption maximum of the indophenol from *p*-nitrophenol. The lowest detection limit of the air analysis is at $1.5 \cdot 10^{-3}$ p. p. m. Analytical directions are given.

Résumé

Recherches sur l'absorption de l'E 605 et du méthyl-E 605 contenus dans l'air et description d'une technique permettant leur absorption quantitative. Une étude effectuée sur une série de réactifs de condensation donnant la réaction de l'indophénol avec le para-aminophénol obtenu par saponification et réduction des deux esters phosphoriques a conduit à choisir le phénol non substitué comme substance la plus favorable. La réaction de l'indophénol est largement spécifique car, indépendamment du para-nitrophénol, il n'existe parmi les substances étudiées (le sulfo- et le chloro-phénol), aucune d'entre elles qui donne naissance à une matière colorante absorbant dans la région du maximum d'absorption de l'indophénol obtenu à partir du para-nitrophénol. La limite inférieure de sensibilité est de $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ p. p. m. Description du mode opératoire.

Literatur

[1] *P. R. Averell* und *M. V. Norris*, Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948).

[2] *J. Breinlich*, Arch. Toxikol. **14**, 365 (1952/54).

[3] *J. Derkosch*, *H. Jantsch*, *P. Leutner* und *F. X. Mayer*, Mh. Chem. **85**, 684 (1954).

[4] *J. Derkosch* und *F. X. Mayer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 495.

[5] *S. v. Eicken*, Angew. Chem. **66**, 551 (1954).

[6] *R. C. Hirt* und *J. B. Giscland*, Analyt. Chemistry **23**, 185 (1951).

[7] *H. Kaiser* und *Th. Haag*, Südd. Apothek. Ztg. **9**, 211 (1955).

[8] *K. Marcali*, Analyt. Chemistry **29**, 552 (1957).

[9] *H. Pfeiffer* und *H. Diller*, Z. analyt. Chem. **149**, 264 (1956).

[10] *F. Scheibel* und *R. Stöhr*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 306.

[11] *H. Schwerd* und *F. Schmidt*, Dtsch. med. Wschr. **77**, 372 (1952).

[12] *R. K. Waldmann* und *L. A. Krouse*, Occupational Health **12**, 37 (1952).

[13] *E. Weininger*, *H. Schmidt* und *G. Schmidt*, Arch. Toxikol. **15**, 423 (1954/55).

[14] *C. M. Welch* und *P. W. West*, Analyt. Chemistry **29**, 874 (1957).

[15] *J. T. Mountain*, *H. Zlotolow* und *G. T. O'Conor*, Ind. Health Monthly **11**, 88 (1951).

Endpunktbestimmung durch Interpolation bei potentiometrischen Mikroanalysen

Von

F. L. Hahn *

(Eingegangen am 27. September 1957)

Bei gewöhnlichen Maßanalysen wird ein möglicher Fehler von einem halben Tropfen meist belanglos sein; bei Mikroanalysen dagegen kann er 10 bis 20% des gefundenen Wertes bedeuten; Interpolationsverfahren, die es gestatten, den Endpunkt auf einige Hundertstel eines Tropfens genau festzulegen, können deshalb für die Durchführbarkeit genauer Mikrobestimmungen von entscheidender Bedeutung sein.

Verfahren, die das leisten, sind seit 30 Jahren bekannt[1,2]; es mag als eine kleine Unbequemlichkeit gelten, daß zu ihrer Durchführung die angegebenen[1,2] graphischen Auftragungen benötigt werden (aber immerhin rechnet man ja auch mit der Logarithmentafel oder dem Rechenschieber). Die Bücher von *Kolthoff*[6,7,8] geben statt dessen ein ganz einfaches Rechenverfahren: Der „Nullwert der zweiten Differenzen" wird als Endpunkt angesehen.

Leider ist dieses Verfahren falsch; es verlegt den Endpunkt, gleichgültig, wo er tatsächlich liegen möge, immer an die Maßteilsmitte. Nur wenn die Reagenszusätze und damit die Potentialschritte ganz außerordentlich klein sind, etwa hundert- bis tausendmal kleiner als in den von *Kolthoff* gegebenen Beispielen, gibt dieses Verfahren einen leidlich brauchbaren Näherungswert (Ableitung s.: [1], S. 18, oder [9], S. 80).

Im folgenden soll *nachgewiesen* werden: 1. Das Verfahren nach *Kolthoff* kann keine richtigen Werte liefern, da es auf einer falschen Voraussetzung beruht. 2. Es gibt jetzt einfache Interpolationsverfahren, die bei genügender Genauigkeit der gemessenen Werte den Fehler auf weniger als ein Zwanzigstel des einzelnen Reagenszusatzes herabdrücken.

Dagegen kann an dieser Stelle nur *angedeutet* werden (was selbstverständlich in Lehrbüchern dargelegt werden muß): Kein Interpolations-

* Adresse: Angel Urraza 718—303, México 12, D. F., Mexiko.

verfahren, gleichgültig welcher Art, darf mechanisch und gedankenlos auf verschiedenartige Titrationen in gleicher Weise angewandt werden: Titrationen ohne Puffergebiet (starke Säuren gegen starke Basen und Fällungstitrationen) und mit Puffergebiet (schwache Säuren oder Basen und Redox-Bestimmungen) sind grundlegend verschieden im Potentialgang, solange man nicht in der nächsten Umgebung des Endpunktes ist; und gerade in dieser „Innenzone" besteht nun wieder ein gewaltiger Unterschied zwischen der Fällung von AgJ und der von HgJ_2 oder der Oxydation von Eisen(II)-salz mit Cerisalz einerseits und Permanganat oder Chromat anderseits.

Die folgenden Tabellen geben zwei Serien von Potentialgängen, wie sie nach den in allen Texten gegebenen Grundlagen mühelos errechnet werden können. In der Tabelle 1 ist angenommen, daß der Äquivalenzpunkt nahezu in der Mitte eines Maßteils liegt, genau: um 0,40 Δv vom nächstgelegenen Maßpunkt entfernt (Δv ist die Größe der einzelnen, stets unter sich gleichen Reagenszugaben), und bei Tabelle 2 liegt der Äquivalenzpunkt dicht an einem Maßpunkt, nur um 0,05 Δv von ihm entfernt; Aufgabe der Interpolation ist es, umgekehrt aus einem gemessenen Gang den Bruchteil $\varrho = 0{,}40$ (im ersten Fall) oder $\varrho = 0{,}05$ (im zweiten) zu ermitteln.

Reihe a) Stoff: HCl; Reagens: $AgNO_3$;
Reihe b) Stoff: HCl oder HJ; Reagens: NaOH;
Reihe c) Stoff: HJ; Reagens: $AgNO_3$.

Tabelle 1

Zwischen:	0	1	2	3	4	Tropfen
Äquivalenz		0,23	0,52	1,42	0,42	Reihe: a)
bei	ΔE	0,23	0,54	5,38	0,43	Reihe: b)
2,40 Tropfen		0,23	0,54	7,38	0,43	Reihe: c)
Zweite Differenzen:			+ 90	— 100		Reihe: a)
			+ 484	— 495		Reihe: b)
			+ 684	— 695		Reihe: c)

Tabelle 2

Zwischen:	0	1	2	3	4	Tropfen
Äquivalenz		0,29	0,92	1,09	0,31	Reihe: a)
bei	ΔE	0,29	1,32	4,38	0,31	Reihe: b)
2,05 Tropfen		0,29	1,32	6,68	0,31	Reihe: c)
Zweite Differenzen:			+ 17	— 78		Reihe: a)
			+ 336	— 437		Reihe: b)
			+ 536	— 637		Reihe: c)

Rechenzeichen: Δ_3 Δ_1 Δ_m Δ_2
Δ_a'' Δ_b''

Text zu den Tabellen

Vorhanden sind in Tabelle 1: 1,025 Mikroval = 37,4 μg HCl oder 131,1 μg HJ; in Tabelle 2: 1,20 Mikroval = 43,8 HCl oder 153,5 HJ. Der einzelne Reagenszusatz ist mit 1 Tropfen = 0,05 ml an 0,01-n Reagens angenommen; das Gesamtvolumen mit 5 ml.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Potentialänderungen auch für die argentometrischen Bestimmungen als dekadische Logarithmen, also Millivolt/58 gegeben; wenn vor dem mit „0" bezeichneten Tropfen noch beliebig andere liegen, so ändert sich das Verhältnis der „entscheidenden" Schritte, die hier allein gegeben sind, selbstverständlich nicht.

Liegen reine Lösungen von HCl bzw. HJ vor, so kann man beide hier als Beispiel gegebenen Messungen an der gleichen Probe nacheinander durchführen. Elektroden: Silber, oberflächlich jodiert und Glaselektrode. Man titriert erst mit Lauge und erhält die Schritte der Reihe b), säuert dann wieder schwach an (1 Tropfen eines äquimolaren Puffers aus Essigsäure/Acetat, 0,2-m) und titriert nun mit Silber, wobei man die Schritte der Reihe a) oder c) erhält.

Die unter „Rechenzeichen" gegebene Symbole gestatten es, Potentialgänge in allgemein gültiger Form zu beschreiben und die nötigen Rechnungen durchzuführen. Δ_m bezeichnet stets den größten aller gemessenen Potentialschritte; dann folgen in abnehmender Größenordnung Δ_1, Δ_2, Δ_3 usw. Bei „symmetrischen" Titrationen (Erklärung folgt später) liegen dann immer alle geraden Indizes auf einer Seite vom Endpunkt aus (vor- oder nachher spielt keine Rolle) und die ungeraden auf der Gegenseite.

Die Gleichgewichtskonstanten der als Beispiele gewählten Titrierreaktionen sind: 10^{-14} für die Titration einer starken Säure mit einer starken Base (also HCl wie HJ) aber 10^{-10} bzw. 10^{-16} für die argentometrischen Bestimmungen von Cl^- bzw. J^-; so kommt es, daß unter völlig gleichen Bedingungen die argentometrische Titrationskurve im Falle der Salzsäure merklich flacher ist als die Säuretitration, während umgekehrt im Falle des Jodwasserstoffs die argentometrische Titrationskurve beträchtlich steiler verläuft. Die Tabellen und die zugehörige Rechnung zeigen, daß bei völlig gleicher Lage des Äquivalenzpunktes das Verfahren nach *Kolthoff* wegen der verschiedenen Steilheit des Ganges den Endpunkt an durchaus verschiedenen Stellen der Titration ergibt, also unbrauchbar ist. Die Tabellen zeigen ferner, daß es zwei Grundformen von Potentialgängen gibt, die sich qualitativ deutlich voneinander unterscheiden.

Es ist eine bekannte und vielfach dargelegte Erscheinung, daß bei „symmetrischen" Titrationen (Stoff und Reagens reagieren mit gleichen Partikelzahlen) die Potentialkurven symmetrisch zum Äquivalenzpunkt verlaufen; daher sieht man den Reihen der Tabelle 1 ohne weiteres an, daß der Äquivalenzpunkt dicht vor 2,5 Tropfen liegen muß, und ebenso muß er in Tabelle 2 dicht nach 2,0 Tropfen liegen.

Allgemeine Regel: Hebt sich *ein* größter Schritt (Δ_m) deutlich aus der Reihe heraus, während die beiden angrenzenden, kleineren, von

vergleichbarer Größe sind, dann liegt der Endpunkt nahe an der Mitte des Maßteils von Δ_m. Sind dagegen *zwei* „größte" Potentialschritte vorhanden (Δ_m und Δ_1), während die nun folgenden (Δ_2 und Δ_3) sich nur wenig voneinander unterscheiden, dann liegt der Endpunkt sehr nahe an dem Maßpunkt zwischen Δ_m und Δ_1. Man beachte überdies, daß in diesem Fall das Größenverhältnis der beiden größten Schritte äußerst unsicher ist, weil das Potential des zwischen ihnen liegenden Punktes durch kleinste, völlig unvermeidliche Meßfehler enorm gefälscht wird; dieser Punkt liegt ja im Gebiet der stärksten Potentialänderung.

Nun läßt *Kolthoff* den Bruchteil ϱ, um den der Endpunkt vom nächstgelegenen Maßpunkt abliegt, aus dem Nullwert der zweiten Differenzen errechnen, und dies ergibt für die Reihen:

1 a) $90 : 190 = 0{,}474$; 1 b) $484 : 979 = 0{,}494$; 1 c) $684 : 1379 = 0{,}496$.

Läßt man „unmögliche" Dezimalen fort (die hier nur errechnet wurden, um das Zustreben auf den Grenzwert, 0,5, zu zeigen), so hat man nichts anderes als die althergebrachte Regel: Man lege den Endpunkt auf die Maßteilsmitte, da wir nichts Besseres wissen. Und wenn man so will, kann man sich damit trösten, daß 0,5 ja nicht sehr verschieden von 0,4 ist.

Aus Tabelle 2 findet man den *Endpunkt nach Kolthoff* zu:

2 a) $17 : 95 = 0{,}18$; 2 b) $336 : 773 = 0{,}44$; 2 c) $536 : 1173 = 0{,}46$.

Wieder geht ϱ deutlich gegen den Grenzwert 0,5, obwohl die Potentialschritte „fehlerfrei" (das heißt auf $\pm$ 0,01, das ist ein Viertel der üblichen Potentiometer-Unsicherheit) errechnet sind; bei tatsächlichen Messungen dieser Form ist aus dem eben erwähnten Grund auf das Potential zwischen Δ_m und Δ_1 überhaupt kein Verlaß.

Es gehört nur wenig Elementarmathematik dazu, um zu zeigen, daß der Nullpunkt der zweiten Differenzen viel stärker von dem Unterschied zwischen Δ_m und seinen Nachbarn abhängt (der unabhängig von der Endpunktslage ständig wächst, je günstiger die Titrationsbedingungen sind) als vom Größenverhältnis der Nachbarn. *Kolthoff* läßt errechnen:

$$\varrho = \frac{\Delta_a''}{\Delta_a'' - \Delta_b''} = \frac{\Delta_m - \Delta_a}{\Delta_m - \Delta_a + \Delta_m - \Delta_b}$$

und somit

$$\frac{1}{\varrho} = 1 + \frac{\Delta_m - \Delta_b}{\Delta_m - \Delta_a}.$$

Der Bruch rückt um so mehr an 1 heran, je mehr Δ_m über seine Nachbarn herausragt, also je besser die Titration zur scharfen Erkennung des Endpunktes geeignet ist. Somit findet man nur in der Reihe a) einen Endpunkt, der dem wahren einigermaßen nahekommt, 0,18 statt 0,10, dann aber gehen auch hier die errechneten Werte gegen 0,5.

Das Verfahren unterliegt dem Fehler, den gemessenen *Differenzen* die Eigenschaften von *Differentialen* zuzuschreiben. Sollten aber die

Autoren jetzt *Hahn* und *Frommer* die Verantwortung dafür zuschieben wollen (sie geben zwar keine Quelle, zitieren aber unsere Arbeit an anderer Stelle), so wäre zu bemerken, daß *wir* auch die Bedingungen gegeben haben, unter denen das Verfahren als brauchbare *Näherung* (nicht: Bestimmung!) anzusehen war, solange nichts Besseres bekannt war[1] (S. 18); 1 Jahr später wurde bereits ein zuverlässiges, genaueres Verfahren angegeben[2] (S. 395). Jetzt aber haben wir noch viel einfachere Verfahren, die das gleiche leisten; wir wollen sie an Hand der Tabellen 1 und 2 darlegen und prüfen.

Sind die beiden Potentialschritte, die an den größten angrenzen, von vergleichbarer Größe ($\Delta_1 \leqslant 2\,\Delta_2$), dann bildet man aus ihnen: $\varrho = \Delta_2/2\,\Delta_1$; dies ergibt für Tabelle 1:

a) $42 : 104 = 0{,}404$; b) $43 : 108 = 0{,}398$ und weiterhin dasselbe.

Ist dagegen Δ_1 beträchtlich größer als Δ_2, dann wird anderseits $\Delta_2 < 1{,}5\,\Delta_3$ sein; in diesem Fall bildet man $\sigma = \Delta_2/\Delta_3$ und findet daraus $\varrho = 1{,}58 \cdot \log \sigma$; dies gibt für alle drei Reihen der Tabelle 2:

σ	$\log \sigma$	$\varrho = 1{,}58 \cdot \log \sigma$
31/29	0,0291	0,046 statt theor. 0,05

Im Grenzgebiet (das hier in keiner der Reihen vorliegt), wo beide Rechnungsarten erlaubt scheinen, liefert das Mittel aus ihnen den zuverlässigsten Wert. (Die Ableitung wird an anderer Stelle gegeben werden.)

Es muß noch nachdrücklich auf folgendes hingewiesen werden. Die hier angegebenen Potentialschritte sind *errechnet*, und zwar mit einem Fehler, der 0,01 nicht ganz erreichen kann; *gemessen* aber wird jetzt im allgemeinen mit einem möglichen Fehler von 0,02 in der Einzelmessung, also bis zu 0,04 (wenn es das Unglück gerade will) im Δp_H; sind also folgende Gänge gemessen

Tropfen: 0	1	2	3	4	Reihe:
Δp_H	0,29	1,32	6,68	0,31	2 c)
	0,31	6,68	1,32	0,29	2 d)

so hat man bei sachgemäßer Abwägung der möglichen Meßfehler zu sagen: Der Äquivalenzpunkt liegt *sicher* in unmittelbarer Nähe von 2,0 Tropfen, *vermutlich* bei 2 c) etwas darüber und bei 2 d) etwas darunter; genauer kann man ihn nur festlegen, wenn man noch einige Male hin und her titriert*, oder aber, wenn man die Messung mit einer Apparatur durchführen kann, welche die Einzelwerte auf 0,1 Millivolt = 0,002 im p_H

* Pendeltitrationen. Ich habe früher „Umkehrtitrationen" gesagt[5], während *Flaschka*[10] unabhängig auf das gleiche Verfahren verfallen ist und es Pendeltitrationen nennt; der Ausdruck ist vorzuziehen, weil man bei Umkehrtitrationen an das Rücktitrieren eines vorgelegten Überschusses denken kann.

sichert. Nach *Kolthoff* aber würde der Endpunkt bedenkenlos für 2 c) auf 2,46 Tropfen und für 2 d) auf 1,54 Tropfen gelegt werden.

Schließlich muß unbedingt beachtet werden, daß jede Interpolation einen formelgerechten und bekannten Reaktionsablauf voraussetzen muß. Eine Potentialschrittreihe wie 200—400—900—800—600 (siehe [6], S. 95) würde, wenn die Reihe nicht etwa, um irgend ein Beispiel zu haben, frei erfunden ist, sondern tatsächlich gemessen wurde, nur eins beweisen: daß die Messung in jeder Hinsicht wertlos ist. Keine irgendwie formelmäßig erfaßbare Titrierreaktion kann diesen Potentialverlauf geben.

Liegen in einer Meßreihe bei Benutzung der angegebenen Bezeichnung der Potentialschritte (Δ_m, Δ_1, Δ_2 usw. in absteigender Größe) nicht alle geraden Indizes auf einer Seite vom Umschlag und die ungeraden auf der Gegenseite, dann ist die Reaktion unsymmetrisch [Fällung von Ag_2CrO_4 oder HgJ_2; Titration von Eisen(II)-salz mit Permanganat oder Chromat, nicht dagegen mit Cerisalz; aber wiederum: Zinn(II)- mit Eisen(III)-salz]; dann fällt nicht einmal das Maximum der Potentialänderung (Differen*tial*-Quotient) auf den Äquivalenzpunkt. Ist die Reaktion zwar symmetrisch aber „ungleichseitig", das heißt liegt vor dem Umschlag ein Puffergebiet, in dem die Konzentration beider Komponenten sich ändert [Essigsäure mit Natronlauge; Eisen(II)- mit Cerisalz], so dürfen die entscheidenden Meßpunkte nur so weit vom Endpunkt abliegen, daß in dem ganzen Gebiet die Menge des gebildeten Reaktionsproduktes als konstant gelten kann, oder aber man muß nach der Volumenänderung korrigieren; für die Mikroanalyse dürfte es zweckmäßig sein, in solchen Fällen die Reagenszusätze so weit wie nötig und möglich zu verkleinern, um dann ohne weiteres noch interpolieren zu können. Weitere Einzelheiten sollen an anderer Stelle besprochen werden.

Zusammenfassung

Differenzen haben andere Eigenschaften als Differentiale. Deswegen fällt bei potentiometrischen Analysen der Nullwert der zweiten *Differenzen* nicht auf den Äquivalenzpunkt. Das von *Kolthoff* empfohlene Verfahren, den Nullwert der zweiten Differenzen als Endpunkt anzusehen, gibt daher grob falsche Resultate. Es werden ebenso einfache und dabei äußerst genaue Interpolationsverfahren angegeben.

Summary

Differences have properties unlike those of differentials. Consequently in potentiometric analyses the null value of the second *difference* does not fall on the equivalence point. The method recommended by *Kolthoff* of regarding the null value of the second difference as the endpoint therefore leads to grossly inaccurate results. Just as simple and nevertheless exact interpolation procedures are given.

Résumé

Différences et différentielles ont des propriétés distinctes. C'est pourquoi, lors de l'analyse potentiométrique, la différence seconde ne s'annule pas au point équivalent. La méthode préconisée par *Kolthoff* dans laquelle on utilise la valeur nulle de la différence seconde pour déterminer le point final donne en conséquence des résultats grossièrement erronés. L'auteur décrit une technique aussi simple et beaucoup plus précise mettant en œuvre un procédé d'interpolation.

Literatur

[1] *F. L. Hahn* und *M. Frommer*, Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927).

[2] *F. L. Hahn*, *M. Frommer* und *R. Schulze*, Z. physik. Chem. **133**, 390 (1928).

[3] *F. L. Hahn*, Analyt. Chim. Acta **11**, 396 (1954).

[4] *F. L. Hahn*, Analyt. Chim. Acta (im Druck).

[5] *F. L. Hahn*, Analyt. Chim. Acta **9**, 400 (1953).

[6] *I. M. Kolthoff* und *N. H. Furman*, Potentiometric Titrations, 2. Aufl. New York: Wiley. 1931.

[7] *I. M. Kolthoff* und *H. A. Laitinen*, The Determination of p_H. Electrometric Titrations, 2. Aufl. New York: Wiley. 1941.

[8] *I. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell*, Textbook of Qualitative Inorganic Analysis, 2. Aufl. New York: Macmillan. 1943.

[9] *E. Müller*, Elektrometrische (potentiometrische) Analyse, 5. Aufl. Dresden und Leipzig: Steinkopff. 1932.

[10] *H. Flaschka*, Privatmitteilung.

Neunkircher Eisenwerk A. G., Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Beiträge zur Spurenanalyse

IV. Zur Spurenanalyse von Reinstselen

Von

O. G. Koch

(Eingegangen am 18. Oktober 1957)

Galten noch bis vor kurzem Metalle mit 0,001% Verunreinigungen als besonders reine Elemente, so werden heute bereits Reinststoffe mit viel höherem Reinheitsgrad verlangt. Besondere Impulse erhielt diese Entwicklung von der Halbleiterforschung her. Hier sind besonders reine Stoffe erforderlich, da die Halbleitereigenschaften bereits durch Fremdstoffzusätze in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7}% beeinflußt werden, weshalb die zufällig vorhandenen Verunreinigungen unter 10^{-6} bis 10^{-8}% liegen sollen[1]. So geringe Spurenelementgehalte liegen bereits weit unterhalb der Nachweisgrenze der normalen analytischen Methoden und es bedarf besonders entwickelter spurenanalytischer Trennungs- und Anreicherungsverfahren, um diese geringen Gehalte noch erfassen zu können. Zwar läßt sich der Reinheitsgrad durch Messung des spezifischen Widerstandes feststellen, doch leistet die direkte spurenanalytische Bestimmung der Art der Verunreinigungen besonders wertvolle Dienste, weil danach viel leichter ein Weg zu deren Beseitigung gefunden werden kann.

In der Halbleitertechnik ist neben anderen Stoffen Selen von Interesse. Bei der photometrischen Bestimmung von Tellur in Selen mit Natriumdiäthyldithiocarbamat konnten bei 10 bis 20 g Einwaage noch Gehalte bis herab zu 0,0001 bis 0,00005% ermittelt werden[2]. Von Halogenen wurden im Selen Gehalte bis herab zu 0,0001% Chlorid bzw. Bromid auf potentiometrischem bzw. photometrischem Wege ermittelt[3]. Die Bestimmung von 0,1 bis 0,0001% Thallium in Selen, Cadmium und anderen Stoffen ist nach dessen Extraktion mit Isopropyläther aus 3-n bromwasserstoffsaurer Lösung auf mikrojodometrischem oder polarographischem Wege möglich[4]. Selen kann auch spektrographisch durch direktes Abfunken auf seine Reinheit geprüft werden[5], doch erreicht

man auf diesem Wege keine hohe Nachweisempfindlichkeit (0,01 bis 0,001%). Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Spurenelemente, wie früher beschrieben[6–8], vor der spektralanalytischen Bestimmung durch Extraktion vom Hauptbestandteil abgetrennt und angereichert werden. Allerdings läßt sich dies nicht ebenfalls mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat/Dithizon (in Chloroform) durchführen, da durch eigene Versuche, im Gegensatz zu *Pohl*[9,10], aber in Übereinstimmung mit anderen Befunden[11–14], festgestellt wurde, daß Selen sowohl mit Natriumdiäthyldithiocarbamat als auch mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbamat reagiert und mit Chloroform extrahiert wird. Es war daher notwendig, ein anderes Reagens zur Spurenelementabtrennung heranzuziehen. Zur Extraktion erschien die Anwendung von Oxin und Dithizon zweckmäßig, die bereits in anderem Zusammenhang mit Erfolg verwendet wurden[15–17]. Dabei werden die in Tabelle 1 umrahmt eingezeichneten Elemente extrahiert:

Tabelle 1. Die Extraktion mit 8-Hydroxychinolin/Dithizon (in Chloroform)

H																He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	X
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Die Beschreibung der nachfolgenden Arbeitsvorschrift ist auf das Notwendigste beschränkt, da die Arbeitstechnik bereits früher eingehend dargestellt wurde[6–8].

Arbeitsvorschrift

Reagenzien

8-Hydroxychinolin (Oxin), 0,1%ig in Chloroform;
Dithizon, 0,01%ig in Chloroform;
Chloroform, redestilliert;
Ammoniumtartrat, 10%ige wäßrige Lösung;
Salzsäure, 6-n;
Ammoniak, 6-n;
Salzsäure, konz.;
Salpetersäure, konz.;
Perchlorsäure, konz.;
Be^{2+}-Bezugslösung, 0,1%ig an $Be(NO_3)_2$ und 1%ig an KNO_3 (spektrographischer Puffer), wäßrige Lösung;
Spezialindikatorpapier mit 0,2-p_H-Stufen.

1 g der zerkleinerten Selenprobe wird in einer Quarzschale (mit Ausguß) auf dem siedenden Wasserbad in Königswasser gelöst und abgeraucht. Den Trockenrückstand nimmt man mit Salzsäure und Wasser auf und führt die Lösung in einen Schütteltrichter über. Mit 6-n NH_3 stellt man die Lösung auf p_H 3,0 ein und extrahiert etwa viermal mit 10 ml Oxin- und 10 ml Dithizonlösung, danach einmal mit 20 ml Oxinlösung (bis die Chloroformphase grün bleibt). Bei p_H 5,0 wird der Vorgang wiederholt. Dann fügt man 10 ml Ammoniumtartratlösung (zur Vermeidung einer Metallhydroxydfällung) hinzu und extrahiert etwa dreimal bei p_H 7,0 und zweimal bei p_H 9,0. Aus den gesammelten Chloroformextrakten wird das Chloroform abdestilliert, der Rückstand in einer Quarzschale nach Zusatz von Beryllium als Bezugselement trocken bei 350° C oder naß mit HNO_3 und $HClO_4$ verascht. Der in Königswasser gelöste Veraschungsrückstand wird auf Graphitelektroden aufgebracht und spektrographisch bestimmt.

Nach diesem Verfahren liegt die Bestimmungsgrenze bei Anwendung des kondensierten Hochspannungsfunkens nach *Feussner* und eines Spektrographen geringerer Dispersion bei etwa 0,00001%. Man kann aber auch von 10 bis 20 g Einwaage ausgehen, so daß dann die Bestimmungsgrenze bei etwa 0,000001 bis 0,0000005% liegt. Schließlich kann bei Anwendung der Bogenanregung und eines leistungsfähigeren Spektrographen die Bestimmungsgrenze noch um etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen herabgesetzt werden. Die Genauigkeit liegt im Mittel bei $\pm$ 10%. Die Fehlerquellen der Spurenanalyse wurden bereits früher erörtert[6,7].

Zusammenfassung

Zur Spurenanalyse von Reinstselen werden die Spurenelemente aus 1 g Probematerial mit Oxin/Dithizon (in Chloroform) extraktiv angereichert und spektralanalytisch bestimmt. Mit diesem Verfahren sind 30 Elemente mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 10% erfaßbar. Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt bei 0,00001% und kann durch geeignete Maßnahmen noch um etwa zwei Zehnerpotenzen herabgesetzt werden.

Summary

In the trace analysis of the purest selenium the trace elements from 1 g of the sample are accumulated with oxine/dithizone (in chloroform) and determined spectrometrically. This procedure makes it possible to deal with 30 elements with a mean error of $\pm$ 10%. The limit of determination of the method lies at 0.00001%, and can be lowered by about 2 powers of 10 if suitable precautions are taken.

Résumé

Pour le dosage de traces dans le sélénium pur, les éléments analysés sont enrichis par extraction par le réactif oxine/dithizone (dans le chloroforme) sur une prise d'essai de 1 g. Ils sont ensuite dosés par analyse spectrale. Cette méthode permet de déterminer trente éléments avec une erreur moyenne de $\pm 10\%$. La limite inférieure de sensibilité de la méthode est voisine de 0,00001% et peut encore être divisée par dix à la puissance deux par la mise en œuvre de mesures appropriées.

Literatur

[1] *W. Heywang* und *H. Henker*, Z. Elektrochem. **58**, 283 (1954).
[2] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **144**, 90 (1955).
[3] *F. A. Pohl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 414.
[4] *F. A. Pohl* und *K. Kokes*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 318.
[5] *N. Tomingas* und *W. C. Cooper*, Analyt. Chemistry **28**, 1797 (1956).
[6] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 92.
[7] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 151.
[8] *O. G. Koch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 347.
[9] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **139**, 241 (1953).
[10] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **142**, 19 (1954).
[11] *H. Malissa* und *F. F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1953).
[12] *H. Malissa* und *E. Schöffmann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 187.
[13] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954).
[14] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **144**, 165 (1955).
[15] *G. Gorbach* und *F. Pohl*, Mikrochem. **38**, 328 (1951).
[16] *G. Gorbach* und *O. G. Koch*, Arch. Mikrobiol. **23**, 284 (1955).
[17] *O. G. Koch* und *G. A. Dedic*, Zbl. Bakter. II. Orig. **110**, 490 (1957).

From the Chemistry Department, Derby and District College of Technology, Derby, and the Science Department, Victoria Institute, Worcester

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. VII*

Detection of the Alkali Metals and Magnesium

By

L. S. Bark and W. F. Jones

(Received December 16, 1957)

The usual method of detecting the cations of the last analytical group (alkali metals and magnesium), suffers from two serious disadvantages: it is necessary to eliminate completely all traces of ammonium salts, and each cation must be tested for separately because there is no known common group or sub-group precipitant available. The method for removal of the ammonium salts — to which there is no simple alternative — must be done with great care: if the heating is insufficient some ammonium salts remain, and positive tests for potassium are then obtained; whereas too strong heating causes losses of the alkali metals, partly by volatilisation and partly by combination with the glaze of the crucible. The method of dividing the solution into four parts for "blind" testing of each portion causes difficulties because the amount of cation to be tested is reduced to one quarter, and already appreciable losses have probably occurred during the separation of earlier groups because of adsorption and co-precipitation.

In an attempt to overcome these drawbacks the authors have developed two methods for the detection of magnesium, lithium, sodium and potassium.

In the first method, based on methods described by *Andrews*[1] and by *Palkin*[2], magnesium is first separated as the double ammonium carbonate in an ethanolic medium, the residual solution is then heated to expel ammonium salts, and the alkali metal chlorides which remain are dissolved in the minimum of dilute hydrochloric acid. Potassium and sodium chlorides are precipitated from a 1 : 4 ethanol-ether medium and the solution is evaporated to dryness. Any residue indicates lithium

* Part VI Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 201.

and this is confirmed by the periodate test[3]. The precipitate of sodium chloride and potassium chloride is dissolved in water and divided into two portions, each of which is tested individually for sodium and potassium.

In the second method, potassium is detected in the sodium carbonate extract prepared for the examination of anions. This ensures that no ammonium salts are present[4]. Magnesium is separated as before after removal of the zinc group, and sodium and lithium are tested for in the residual solution after dividing it into two separate portions.

In the first method the whole of the magnesium and the lithium are available for testing, and half the potassium and the sodium. In the second method, the whole of the magnesium and half of the sodium and lithium are available. Since potassium is tested for separately and the amount available is appreciable, there is no risk of a negative test being obtained when it is actually present.

From a systematic point of view, the first method is to be preferred, for the precipitations are successive and it will be obvious if potassium and sodium are both absent. However, the second method is to be preferred for speed of operation. It has given remarkably good results in the hands of students.

In the first method it was found that the method of ignition in a porcelain crucible resulted in deglazing of the surface, with consequent loss of residue. Deglazing also resulted when the temperature of the ignition was controlled at 300–350° C in an aluminium block; the glaze was less affected when the solution, after removal of the magnesium, was evaporated to dryness with a concentrated hydrochloric acid/bromine water mixture, which removes much of the sulphur (carried over from the zinc group). The removal of ammonium salts was therefore carried out in a 5-ml Pyrex squat beaker by heating in an aluminium block, the beaker being completely immersed except for the lip, until the last traces of sublimate had disappeared.

Experimental

Method 1

After separation of the zinc group, evaporate solution to 0.25–0.5 ml. Transfer to test tube, add 5 drops of 2 *M* ammonium carbonate solution followed by 1.0 ml of ethanol or methanol. *Stir well* and centrifuge.

Residue	*Solution*
White $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$. Wash. Dissolve in 1–2 drops 4 *N* HCl and boil to remove CO_2.	Transfer to beaker, add 5 drops conc. HCl/Br_2 water mixture (1 : 1).

Cool and test with Titan Yellow.

Evaporate to dryness and expel ammonium salts.

Dissolve residue in 1 drop dil. HCl (1 : 30)*. Add 0.25 ml ethanol, stir, transfer to test tube, add 1.0 ml di-ethyl ether**. Stir well and stand 2–3 minutes. Centrifuge.

Residue

K^+ and Na^+ salts. Wash with 1 ml ethanol/di-ethylether mixture (1 : 4). Discard washings. Dissolve in 2–3 drops water.*

1. Withdraw 1 drop and test for sodium by adding 0.5 ml copper uranyl acetate reagent[3]. Stir and stand for 5 minutes.

Pale yellow precipitate indicates *sodium*.

2. Test remainder for potassium by acidifying with 4 *N* acetic acid, and adding 2–3 drops of freshly prepared sodium cobaltinitrite solution. A yellow precipitate indicates *potassium*.

Solution

Transfer to beaker and evaporate all solvent on aluminium block under inverted glass funnel. Residue is lithium chloride.

Dissolve in 1–2 drops water, add 1–2 drops 2 *N* KOH and an equal volume of potassium periodate reagent.

Place in warm water and allow to stand for 5 minutes.

White precipitate indicates *lithium*.

* Usually some sulphur is noticed here. It may be removed by centrifuging.

** Droplets usually form, but these are centrifuged by the usual method.

Method 2

1. Take 3–4 drops of the sodium carbonate solution prepared for the examination of the anions. Acidify with a few drops of 4 *N* acetic acid. Add a few drops of freshly prepared sodium cobaltinitrite solution. A yellow precipitate indicates *potassium*.

2. Remove magnesium as before, evaporate the solution to about one third volume to remove alcohol, and divide into 2 portions to test for sodium and lithium.

(a) Test for *sodium* as in method 1.

(b) Test for *lithium* as in method 1.

Summary

Two methods are described for the separation of the alkali metals and magnesium.

In the first method magnesium is separated from the other metals by precipitation as $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ in an ethanolic medium and is detected with Titan Yellow. Lithium is separated from sodium and potassium by virtue of the solubility of LiCl in a di-ethylether/ethanol medium, and is detected by means of potassium periodate. Sodium is detected by formation of the triple acetate with copper uranyl acetate reagent. Potassium is detected by the formation of insoluble potassium cobaltinitrite.

In the second method, potassium is tested for separately on the sodium carbonate extract prepared for anion tests. Magnesium is separated as in method 1 and lithium and sodium are tested for after partial removal of the ethanol.

The first method has the advantage of using successive separations but the second method is to be preferred on the grounds of speed and is recommended.

Zusammenfassung

Zwei Methoden zur Trennung der Alkalimetalle und des Magnesiums werden beschrieben. Bei der ersten Methode wird das Magnesium von den anderen Metallen durch Fällung als $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ in äthanolischer Lösung abgetrennt und mit Titangelb nachgewiesen. Lithium läßt sich von Natrium und Kalium auf Grund der Löslichkeit seines Chlorids in Diäthyläther-Äthanol abtrennen und mit Hilfe von Kaliumperjodat nachweisen. Natrium wird als Tripelacetat mit Kupferuranylacetat identifiziert. Der Kaliumnachweis wird über das unlösliche Kaliumkobaltinitrit geführt.

Nach dem zweiten Verfahren wird auf Kalium getrennt in dem für den Anionennachweis bestimmten Sodaauszug geprüft. Magnesium wird wie beim ersten Verfahren abgetrennt. Lithium und Natrium werden nach teilweisem Entfernen des Äthanols nachgewiesen.

Das erste Verfahren hat den Vorteil aufeinanderfolgender Trennungsreaktionen, aber das zweite Verfahren ist rascher und wird daher empfohlen.

Résumé

Description de deux méthodes pour la séparation des métaux alcalins et du magnésium. Dans la première méthode, le magnésium est séparé des autres métaux par précipitation sous forme de $MgCO_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$ dans une solution éthanolique et il est décelé par le jaune de titane. Le lithium est séparé du sodium et du potassium en mettant à profit la solubilité du chlorure de lithium dans un milieu éther diéthylique-éthanol; il est décelé à l'aide de periodate de potassium. Le sodium est décelé par formation d'un acétate triple avec le réactif acétate d'uranyle et de cuivre. Le potassium est décelé par formation de cobaltinitrite de potassium insoluble.

Dans la seconde méthode, l'essai du potassium est effectué séparément sur l'extrait au carbonate de sodium préparé pour la recherche des anions.

Le magnésium est séparé comme dans la première méthode tandis que le lithium et le sodium sont recherchés après élimination partielle de l'éthanol.

La première méthode possède l'avantage de mettre en œuvre des séparations successives mais la seconde lui est préférable du fait de sa rapidité d'exécution; c'est cette dernière qui est recommandée.

References

[1] *H. G. Andrews*, School Science Review No. 92, **24**, 81 (1942).

[2] *S. Palkin*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2326 (1916).

[3] *E. R. Caley* and *L. B. Rogers*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 209 (1943).

[4] *R. E. Machin*, School Science Review No. 134, **38**, 100 (1956).

Southwest Texas State Teachers College, San Marcos, Texas

The Effect of the Width of Paper on R_f Values of Amino Acids

By

Charles R. Willms* and **W. M. Harding**

With 1 Figure

(Received November 1, 1957)

A number of factors have been investigated relative to changes in R_f values of amino acids. Among these are temperature, distance of sample impregnation from the solvent source, equilibration of paper with solvent prior to development, washing the paper with the solvent before amino acid impregnation, length of time of development, variation of concentration, and effects of the inverse phase of solvent on R_f values. These various factors were investigated and reported in a publication by *Kowkabany* and *Cassidy*[1].

Recently *Chakrabortty* and *Burma*[2] reported the dependence of R_f values of amino acids on the shape and size of the filter paper. They found little increase in R_f values on changing paper widths except with very narrow strips. Serine and valine were the only amino acids used. This paper deals with an extension of their study to include five more amino acids.

Experimental

Procedure

The ascending technique of paper chromatography was employed in sealed glass chambers. Some experiments were performed at the variable room temperatures and some in the refrigerator at 5° C. In all instances, comparisons of R_f values were made only with tests performed simultaneously and in the same chamber. The samples of pure amino acids in water were placed 2 cm from the bottom of the paper. After the paper had dried, it was immersed to 0.5 cm from the edge into the developing

* Present address, Department of Biochemistry and Nutrition, A. & M. College of Texas, College Station.

solution which was either collidine saturated with water or isobutyric acid saturated with water. The typical developing time was 24 hours, the solvent having traveled about three fourths of the 46-cm height of the paper in that time. Then the paper was dried in air, sprayed with 1% ninhydrin in 1-butanol, and dried again. The centers of the colored spots were located by visual inspection, and their distances from the points of origin were used in calculating the R_f values.

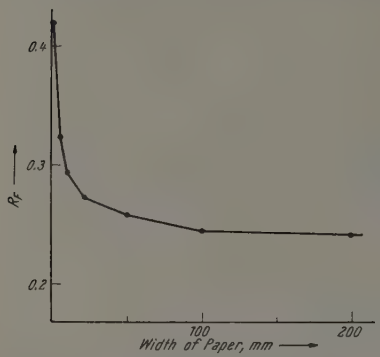


Fig. 1. Effect of Paper Width on the R_f Value of Alanine

Typical results with Whatman No. 1 paper and collidine saturated with water are shown in Table I. In all instances, the R_f values increased significantly when the paper strips were made narrow, the increases being greatest per unit change of width for the two most narrow strips (Fig. 1).

Table I. Amino Acids of Various Isoelectric Points Developed with Water Saturated Collidine

DL-Lysine		DL-Alanine (5° C)		L-Tyrosine		L-Glutamic Acid		DL-Threonine	
width mm	R_f	width mm	R_f	width mm	R_f	width mm	R_f	width mm	R_f
2	0.050	2	0.418	2	0.588	4	0.149	2	0.282
4	0.046	8	0.311	4	0.562	7	0.118	7	0.190
7	0.042	20	0.270	6	0.535	20	0.106	10	0.185
20	0.039	100	0.246	15	0.502			20	0.164
50	0.037	200	0.246	200	0.441				

Filter paper No. 13251 A of the Central Scientific Company (a lightweight paper) and the collidine solvent gave higher R_f values for alanine (the only amino acid tested with this paper) than those obtained with Whatman No. 1. The per cent increase in R_f value as the paper was reduced in width from 300 mm to 5 mm, however, was about the same for both papers.

Alanine, glutamic acid, and lysine were selected, because of their wide range of isoelectric points, for testing the other solvent system, water saturated isobutyric acid, on Whatman No. 1 paper. In all instances

the R_f values were higher with narrow strips, but the increases were not as large as with collidine.

In narrow strips, the developing system is near two edges. The effect of close proximity to just one edge was studied by placing samples of alanine 150 mm and 5 mm from the edge of a wide strip of Whatman No. 1. Developing with water saturated collidine gave R_f values of 0.233 and 0.263 respectively. It may be concluded from this evidence that the increase of migration rate of the amino acids in narrow strips is brought about by some effect acting near the edges of the paper.

No physical explanation of the effect of strip width or location with respect to the edge is presented at this time. However, this phenomenon is currently under investigation as to a possible cause of erratic migration behavior exhibited by amino acids placed near the edge of the paper.

Acknowledgement

This work was aided by a grant from Research Corporation.

Summary

The R_f values of representative amino acids are significantly affected by the width of narrow strips of paper as well as by nearness of the sample to the edge of wide sheets. Amino acids with high, low, and intermediate isoelectric points were used in the study. The R_f values increased significantly in all instances if either the rectangular paper strip was made very narrow or the amino acids were placed near the edge of a sheet of paper. This effect was obtained with a basic solvent as well as with an acidic one.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die R_f-Werte bestimmter Aminosäuren durch Verwendung schmaler Papierstreifen ebenso wie durch Auftragung nahe am Rand breiter Blätter beeinflußt werden. Unter den geprüften Aminosäuren befanden sich solche mit hohem, niedrigem und mittlerem isoelektrischen Punkt. Die R_f-Werte nahmen in allen Fällen bedeutend zu, wenn der rechtwinklige Papierstreifen sehr schmal war, oder wenn die Aminosäuren sehr nahe an den Papierrand aufgetragen wurden. Dieser Effekt wurde mit einem basischen und einem sauren Lösungsmittel erzielt.

Résumé

Les valeurs du R_f d'amino-acides types sont influencées de façon sensible par la largeur des bandes de papier étroites ainsi que par la proximité de l'échantillon du bord des feuilles larges. On a utilisé des amino-acides dont les points isoélectriques sont élevés, bas, ou de valeurs intermédiaires;

pour effectuer cette étude. Les valeurs des R_f croissent de façon sensible dans tous les cas si la largeur de la bande de papier rectangulaire décroît ou encore si les amino acides sont déposés dans le voisinage du bord de la feuille de papier. Cet effet a été obtenu aussi bien avec un solvant basique qu'avec un solvant acide.

Literature Cited

[1] *G. N. Kowkabany* and *H. G. Cassidy*, Analyt. Chemistry **24**, 643 (1952).
[2] *H. C. Chakrabortty* and *D. P. Burma*, Chem. Abstr. **50**, 2730 i (1956).

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien (Lehrkanzel für Analytische Chemie)

Eine neue Methode zur Anreicherung des Urans mittels Ionenaustausches und deren Anwendung zur Bestimmung des Urans in festen Proben *

Von

J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. November 1957)

Bei von *M. Šušić, I. J. Gal* und *E. Cuker*[1] ausgeführten Untersuchungen stellte sich heraus, daß Uran bei Verwendung einer Ascorbinsäure-Leitsalzlösung direkt nach Aufschluß des Erzes, ohne Abtrennung von Fremdionen, polarographisch bestimmt werden kann. Dabei wirkt die Ascorbinsäure für Uran und die meisten der Fremdionen, die die polarographische Bestimmung stören, als Komplexbildner, so daß das Uran bei Abwesenheit von Phosphorsäure quantitativ bestimmbar ist. Allerdings darf bei dieser Methode die Urankonzentration der Meßlösung die $5 \cdot 10^{-5}$-Molarität nicht unterschreiten.

Da heute die Abtrennung und quantitative Bestimmung wesentlich geringerer Uranmengen bereits größte Bedeutung besitzt, verwendeten wir das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Kationen gegenüber Ascorbinsäure dazu, eine Ionenaustauschmethode zu entwickeln, mittels deren Uran in Mikrogramm- wie auch Milligrammengen von zweiwertigem Eisen und einer großen Zahl anderer Elemente mit Hilfe des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) abtrennbar ist.

Wird eine Uranylionen enthaltende, salzsaure Lösung mit Ascorbinsäure versetzt und bringt man dann die Lösung mit einer verd. Ammoniaklösung auf ein p_H von 4 bis 4,5, so entsteht ein gelbbraun gefärbter, negativ geladener Uran(VI)-ascorbinatkomplex. Dieser weist, wie von

* Herrn Prof. Dr. *L. Schmid*, Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

I. J. Gal[2] festgestellt wurde, im p_H-Bereich von 5 bis 7 folgende Konstitution auf: $NH_4^+[UO_2(OH)_2(C_6H_7O_6)]$.

Wie von demselben Autor spektrophotometrisch ermittelt wurde[3], besitzt der Uranylascorbinatkomplex im stärker sauren Bereich als $p_H = 3$ je nach der Azidität eine positive oder überhaupt keine Ladung.

Der sich im p_H-Bereich von 4 bis 4,5 bildende Uranylascorbinatkomplex ist nicht nur in Lösung, sondern auch am obengenannten Austauscher adsorbiert äußerst stabil. Demzufolge können, wie von uns festgestellt wurde, auf einer Austauschersäule, wie sie in Abb. 1 gezeigt wird, bis zu 1000 μg Uran festgehalten werden, ohne daß die Durchbruchkapazität überschritten wird, selbst wenn man mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min arbeitet. Bei Verwendung einer noch größeren Austauschersäule lassen sich sogar Milligrammengen Uran von beliebigen Mengen Eisen quantitativ abtrennen. Ein sehr ähnliches Verhalten wie Uran zeigen die Elemente Titan, Zirkonium, Thorium, Vanadium, Molybdän und Wolfram. Auf Grund dieser Tatsache werden von uns gegenwärtig Versuche unternommen, um diese Versuchsergebnisse schrittweise analytisch auszuwerten. Unsere in dieser Richtung erzielten Ergebnisse werden Gegenstand einiger weiterer Mitteilungen sein.

Zum Unterschied von Uran und den obengenannten, sich analog verhaltenden Elementen bilden die folgenden von uns untersuchten Kationen unter den gleichen Versuchsbedingungen entweder keine oder positiv geladene Ascorbinsäurekomplexe: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Al, Pb, As(III), Bi(III), Zn, die seltenen Erden, Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co und Ni. Diese Elemente lassen sich daher quantitativ von Uran trennen (s. Tabelle 1).

Chloride und Sulfate sowie geringe Mengen von Phosphaten oder Fluoriden stören die Säulenoperation nicht.

Sind allerdings sehr große Mengen der sich dem Uran analog verhaltenden Elemente vorhanden, so kann eine teilweise Verdrängung des Urans vom Austauscher eintreten, so daß diese Trennungsmethode nicht unmittelbar angewendet werden kann. Demzufolge muß bei Anwesenheit dieser Kationen sowie von Phosphorsäure vor Durchführung der Säulenoperation das Uran nach *E. Hahofer* und *F. Hecht*[4] mit Äther extrahiert werden. Dadurch wird auch die bei (gegebenenfalls in großen Mengen anwesenden) Kupferionen auftretende Fällung von Kupfer(I)-oxyd oder metallischem Kupfer vermieden, da Cu(II)-ionen mit Äther praktisch nicht extrahierbar sind.

Die vorliegende Methode wurde von uns entwickelt, um eine rasche und quantitative Uranbestimmung in solchen Materialien zu ermöglichen, die sehr variable Urankonzentrationen enthalten können. Als solche kommen vor allem Kohlenaschen, Schiefer und bei technischen Urananreicherungen erhaltene Produkte in Frage. Die quantitative End-

bestimmung des Urans erfolgte auf polarographischem Wege unter Verwendung der katalytischen Nitratwelle[5].

Die Vorteile dieser Ionenaustauschmethode gegenüber den vor kurzem von zweien der Verfasser veröffentlichten Methoden[5,6] zur Bestimmung des Urans in Mineralen liegen in der sehr großen Kapazität des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 für den Uranylascorbinatkomplex und in der rascheren Durchführbarkeit der Austauschoperationen. Die Nachteile des Verfahrens bei unmittelbarer Anwendung auf das aufgeschlossene und von Kieselsäure befreite Material beruhen auf seiner großen Phosphatempfindlichkeit und auf der Tatsache, daß, wie schon oben erwähnt, einige Kationen gegenüber dem Austauscher ein dem Uran analoges Verhalten zeigen. Von diesen Elementen stören mit Ausnahme des Wolframs allerdings erst größere Mengen die polarographische Endbestimmung des Urans. Daher ist es in Zweifelsfällen immer ratsam, zuerst das Uran mit Äther[4] zu extrahieren und dann erst die Säulenoperation durchzuführen.

1. Lösungen und Reagenzien

a) *Ionenaustauscher:* Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (0,1 bis 0,3 mm; Cl^-) wurde wie üblich gereinigt[7].

b) *Uranstandardlösungen:* Einer mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salpetersauren Uranylnitratlösung, die 0,9994 mg Uran/ml enthielt, wurden 20 ml entnommen und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 199,8 μg Uran. 3 ml dieser Lösung wurden mit 0,01-n Salpetersäure (p. a.) auf 250 ml aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 2,39 μg Uran.

c) *Lösungen anderer Elemente:* Es wurden Lösungen vieler anderer Elemente mit bekanntem Gehalt verwendet.

d) *Ascorbinsäure:* Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke verwendet.

e) *Ammoniaklösung:* Eine konz. Ammoniaklösung (p. a.) wurde mit dest. Wasser 1 : 1 verdünnt.

f) *Salzsäurelösungen:* 0,1-, 1,0-, 3,0-, 5,0-, 6,0-, 9,0-n und konz. Salzsäure.

2. Apparaturen

a) *Austauschersäulen:* Die in Abb. 1 gezeigte Ionenaustauschersäule wurde mit dem gereinigten Austauscher gefüllt und das Harzbett mit 50 ml 1-n Salzsäure gewaschen. Anschließend wurde so lange dest. Wasser durchfließen gelassen, bis der Effluent nicht mehr sauer reagierte.

Diese Ionenaustauschersäule kann bis 1000 μg Uran/100 ml Sorptionslösung bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min quantitativ adsorbieren.

Zur Anreicherung von mehr als 1 mg Uran wurden analog gebaute Säulen größeren Ausmaßes verwendet. So kann z. B. eine Säule mit einem Harzbett von 12 × 150 mm bis zu 25 mg Uran adsorbieren.

b) *Polarograph:* Die Messungen wurden mit einem Sargent-Polarographen, Modell XXI, einem Tintenschreibgerät vorgenommen[5]. Die Untersuchungen wurden mit einer von *D. N. Hume* und *W. E. Harris*[8] angegebenen Zelle durchgeführt. Die Kapillarcharakteristik $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ war 1,7 $mg^{2/3}\,sec^{-1/2}$. Die Elektrolysenzellen wurden in einem Thermostaten verwendet, der auf 25 ± 0,1° C eingestellt war.

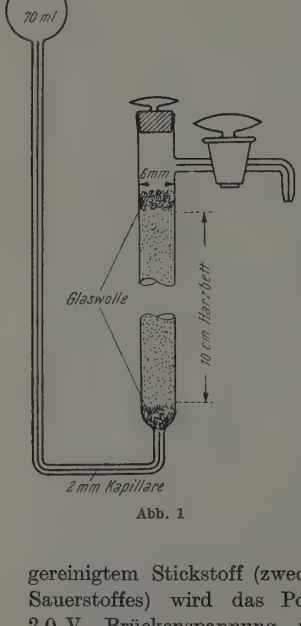


Abb. 1

3. Polarographische Bestimmung des Urans

Den nach 4., 5., 6. und 8. (siehe im folgenden) erhaltenen Eluaten wird ein aliquoter Teil, der nicht mehr als 10 µg Uran enthalten darf (anderenfalls ist das Eluat mit 1-n Salzsäure zu verdünnen), entnommen und in einer geeigneten Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der braune bis schwarze Rückstand der zersetzten Ascorbinsäure wird dann durch Glühen entfernt, 5 ml 5-n Salzsäure in die Schale gegeben und die Lösung erneut auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die Probe wird hierauf nach dem Erkalten der Schale mit 10 ml 0,01-n Salpetersäure aufgenommen. Nach einiger Zeit wird die Lösung in die Polarographenzelle übergespült. Nach 10 Minuten langem Durchperlen von gereinigtem Stickstoff (zwecks Verdrängung des in der Probe gelösten Sauerstoffes) wird das Polarogramm, bei — 0,5 V beginnend, mit 2,0 V Brückenspannung und bei der Empfindlichkeit 0,04 aufgenommen.

Die Aufstellung und Auswertung von Eichkurven wurde schon in früheren Arbeiten[5,6,9] genau beschrieben.

Sollte in der Schale ein deutlich sichtbarer Rückstand bemerkbar sein, so ist er auf eines oder mehrere mit dem Uran mitadsorbierte Elemente zurückzuführen. In diesem Fall muß der Ionenaustauschoperation eine Ätherextraktion vorangehen, da die polarographische Messung unter diesen Umständen ganz unzuverlässig ist. Bei den von uns untersuchten Materialien war jedoch kein Rückstand sichtbar.

Um annähernd feststellen zu können, welche Uranmengen in 100 ml Eluat enthalten sind, ist es günstig, zuerst nur 0,5 oder 1 ml des Eluats zu verwenden.

4. Einfluß des p_H bei der Sorption

Das nach 2 a) vorbehandelte Harzbett (Abb. 1) wurde mit 50 ml einer 1%igen Ascorbinsäurelösung, die mit einigen Tropfen der oben angeführten Ammoniaklösung auf den p_H-Wert 4 gebracht worden war, in die Ascorbinatform übergeführt.

0,5 ml der konzentrierteren Uranstandardlösung, die 199,8 μg Uran/ml enthielt, wurden zusammen mit 10 ml einer Eisen(III)-chloridlösung (das ist 125 mg Fe) in einer Quarzschale zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in 5 ml 5-n Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung mit 90 ml dest. Wasser in ein Becherglas übergespült, 2 g Ascorbinsäure hinzugefügt und durch vorsichtige Zugabe der Ammoniaklösung der p_H-Wert 4 eingestellt. Diese Lösung wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Anschließend wurde das Harzbett mit 50 ml der 1%igen Ascorbinsäurelösung vom $p_H = 4$ und dann mit 30 ml dest. Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Uran mit 100 ml 1-n Salzsäure eluiert, dem Eluat 2 ml entnommen und das Uran nach 3. polarographisch bestimmt, wobei es quantitativ wiedergefunden wurde. Das Eluat erwies sich als völlig eisenfrei.

Analoge Versuche, bei denen nur die zur uranhältigen Ascorbinsäurelösung zugesetzte Ammoniakmenge, das heißt der p_H-Wert der Sorptionslösung variiert wurde, zeigten, daß die Anreicherung des Urans bzw. seine Trennung vom Eisen nur im p_H-Bereich von 4 bis 4,5 quantitativ erfolgt. Bei höheren p_H-Werten als 4,5 weist die Sorptionslösung schon einen violetten Farbton auf, der auf den violett gefärbten Fe(II)-ascorbinatkomplex zurückzuführen ist. Da dieser Komplex ebenfalls negativ geladen ist und dementsprechend vom Austauscher analog dem Uran festgehalten wird, ohne aber das Uran infolge der bedeutend geringeren Stabilität des Eisenkomplexes verdrängen zu können, muß der p_H-Bereich von 4 bis 4,5 genau eingehalten werden.

Enthält die Lösung mehr als 50 μg Uran, so ist dieses als rotbraun gefärbter Uran(VI)-ascorbinatkomplex am unteren Teil des Harzbettes bereits sichtbar. Es läßt sich so schon nach einiger Erfahrung aus der Farbe des Harzbettes auf die vorhandene Uranmenge schließen. Diese Erscheinung ist von großem Nutzen in Beziehung auf den zur Messung zu verwendenden aliquoten Teil des Eluats. Dazu ist zu bemerken, daß allerdings auch Titan als roter Ascorbinatkomplex am Austauscher festgehalten wird, so daß dieses leicht mit Uran verwechselt werden kann. Es ist daher angezeigt, das Eluat stets auf Titan zu prüfen. Von den

anderen mitadsorbierten Elementen wird das Harzbett von Vanadium grün, von Molybdän und Wolfram dagegen graugrün angefärbt, während die Adsorption von Zirkonium oder Thorium nicht visuell feststellbar ist*.

5. Einfluß der Salzsäurekonzentration bei der Elution

Das Uran ist nicht nur mit 1-n Salzsäure, sondern auch schon mit der gleichen Menge 0,1-n Salzsäure quantitativ eluierbar, woraus geschlossen werden kann, daß der Uranylascorbinatkomplex zum Unterschied vom Uranylacetatkomplex[5] bei dieser Salzsäurekonzentration eine bedeutend geringere Stabilität aufweist bzw. nicht mehr negativ geladen ist[3]. Bei der Elution mit 3-, 6-, 9- und 12-n Salzsäure wurde das Uran zu 48, 18, 40 bzw. 20% wiedergefunden.

6. Ermittlung der Durchbruchkapazität der Ionenaustauschersäule

Wie unter 4. schon erwähnt wurde, ist der Uranylascorbinatkomplex am Harz visuell feststellbar. Aus diesem Grunde ist eine Bestimmung der Durchbruchkapazität besonders leicht, da sich mit steigender Menge an adsorbiertem Uran die rotbraune Zone immer mehr nach oben erstreckt. Die Durchbruchkapazität wurde auf Grund von analog zu 4. im p_H-Bereich von 4 bis 4,5 durchgeführten Versuchen, bei denen Uranmengen von 2,39 μg bis 1000 μg verwendet wurden, ermittelt. Da beim Versuch mit 1000 μg die rotbraune Zone fast die Hälfte des Harzbettes bedeckte und im Effluenten schon 1 μg Uran nachweisbar war, stellte 1 mg die Durchbruchkapazität der Ionenaustauschersäule dar. Die Durchflußgeschwindigkeit der Sorptionslösungen betrug jeweils 1 ml/min.

Außerdem wurde der Einfluß von Natriumchlorid (das bei einem Sodaaufschluß in großen Mengen anfällt) auf die Durchbruchkapazität untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Anwesenheit von bis zu 3 g Natriumchlorid in 100 ml der Sorptionslösung keinerlei Einfluß auf die Durchbruchkapazität hatte (s. Tabelle 1).

7. Einfluß von Fremdionen

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist eine Störung der Anreicherungsoperation und der polarographischen Endbestimmung des Urans nur bei Anwesenheit größerer Mengen der Elemente Titan, Zirkonium, Thorium, Vanadium und Molybdän sowie schon geringer Mengen Wolfram zu erwarten. Unter den Anionen stören größere Mengen an Nitraten (Ammoniumnitrat, wie es nach der Ätherextraktion des Urans[4] im Extrakt auftritt, muß durch Erhitzen des Eindampfrückstandes entfernt werden), Phosphaten und Fluoriden.

* Diese Farbangaben gelten nur, wenn gelb gefärbtes Harz verwendet wird.

Tabelle 1

Kationen

Kation	Verbindung	Menge in mg	µg Uran	Wiedergefundenes Uran in %	Bemerkungen
Fe^{3+}	Chlorid	125	4,8	101	
Th^{4+}	Nitrat	12	4,8	—	wurde festgehalten
Seltene Erden	Oxydgemisch	100	4,8	98	
Co^{2+}	Nitrat	10	4,8	95	
Ni^{2+}	Sulfat	10	4,8	105	
Al^{3+}	Sulfat	50	4,8	93	
Mg^{2+}	Nitrat	50	4,8	102	
Ca^{2+}	Nitrat	1000	9,6	100	
V^{5+}	Vanadat	10	4,8	—	wurde als grüner Komplex festgehalten
Mo^{6+}	Molybdat	10	4,8	—	wurde als graugrüner Komplex festgehalten
As^{3+}	Oxyd	20	4,8	97	
Cu^{2+}	Sulfat	10	4,8	100	brauner Rückstand auf der Säule
Cr^{3+}	Sulfat	20	4,8	102	
Bi^{3+}	Chlorid	10	4,8	104	bildet einen gelben positiv geladenen Komplex
Zr^{4+}	Oxychlorid	10	2,4	—	wurde festgehalten
Mn^{2+}	Nitrat	10	2,4	100	
Pb^{2+}	Nitrat	1	2,4	101	
W^{6+}	Wolframat	10	2,4	—	wurde als graugrüner Komplex festgehalten
Ti^{4+}	Oxysulfat	10	2,4	—	wurde als roter Komplex festgehalten
Zn^{2+}	Sulfat	10	2,4	97	

Anionen

Anion	Verbindung	Menge in mg	µg Uran	Wiedergefundenes Uran in %
Nitrat	Calciumnitrat	1000	9,6	100
Sulfat	Ammoniumsulfat	1000	9,6	104
Fluorid	Natriumfluorid	10	9,6	100
Phosphat	Phosphorsäure	1	9,6	98
Chlorid	Natriumchlorid	1000	9,6	97
,,	,,	1000	1000,0	104
,,	,,	3000	9,6	100
,,	,,	3000	1000,0	105
,,	,,	5000	9,6	98
,,	,,	5000	1000,0	50

Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuchsergebnisse wurden nach der in Abschnitt 8 beschriebenen Arbeitsvorschrift erzielt.

Daher ist, wie festgestellt wurde, die direkte Anwendung dieser Methode, das heißt ohne vorangehende Ätherextraktion, nur dann möglich, wenn das Verhältnis jedes der störenden Elemente zu Uran den Betrag 10 : 1 nicht überschreitet. Dieses Verhältnis gilt für jedes der obengenannten Elemente mit Ausnahme des Wolframs, das sich schon im Verhältnis 1 : 1 störend auswirkt. Da bei der Ätherextraktion nach *E. Hahofer* und *F. Hecht*[4] außer dem Uranylnitrat nur Eisen(III)- und Thoriumnitrat sowie geringe Mengen der Nitrate des Bleis, Magnesiums und Calciums sowie des Cers und Spuren anderer seltener Erdmetalle mitextrahiert werden, ist eine Behinderung der polarographischen Endbestimmung des Urans nur dann möglich, wenn das Verhältnis Thorium : Uran = 10 : 1 überschritten wird, was allerdings meistens nur bei ausgesprochenen Thoriummineralen und Monazitsanden zutrifft.

Wie die Tabelle 2 (S. 423) zeigt, konnten wir dennoch bei direkter Anwendung dieser Methode auf eine Reihe von Proben zufriedenstellende Ergebnisse erzielen. Dagegen ist die Anwendung der direkten Methode auf Wässer zum Unterschied zu der kürzlich mitgeteilten Schnellbestimmung des Urans in Meer- und Flußwässern[10] nicht möglich. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich darin, daß in vielen natürlichen Wässern das Verhältnis Uran : Wolfram nicht annähernd mehr 1 : 1, sondern schon sehr zugunsten des Wolframs verschoben ist. Versuche zur Trennung des Thoriums und Wolframs vom Uran ohne Notwendigkeit einer weiteren Trennungsoperation werden gegenwärtig ausgeführt. Eine derartige Methode würde es ermöglichen, Uran und Thorium in ein und derselben Probe, bei gleichzeitiger Anreicherung als Ascorbinate, getrennt bestimmen zu können.

8. Arbeitsvorschrift

a) *Vorbehandlung des Harzbettes:* Durch das mit 50 ml 1-n Salzsäure gewaschene Harzbett (Abb. 1) wird so lange dest. Wasser fließen gelassen, bis der Effluent nicht mehr sauer reagiert. Hierauf wird das Harz unter Verwendung von 50 ml einer 1%igen Ascorbinsäurelösung*, die mit einigen Tropfen Ammoniaklösung auf ein p_H von 4 bis 4,5 gebracht wurde, in die Ascorbinatform übergeführt.

b) *Sorptionsvorgang:* Die eingedampfte uranhaltige Probelösung (Eindampfrückstand nach der Kieselsäureabscheidung einer mit Soda** oder Säuren aufgeschlossenen Probe oder der eingedampfte und schwach

* Die Ascorbinsäurelösungen müssen immer frisch hergestellt werden, da sie sich beim Stehen verhältnismäßig rasch zersetzen.

** Die Menge des nach dem Aufschluß erhaltenen Natriumchlorids soll nicht mehr als 3 g betragen (s. Abschnitt 6 und Tabelle 1).

geglühte Ätherextrakt) wird in 5 ml 5-n Salzsäure unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und mit 45 ml dest. Wasser verdünnt. Nach etwa 2 Stunden wird filtriert und der Filterrückstand mit 25 ml 0,1-n Salzsäure gewaschen. Zu der nun etwa 75 ml betragenden Lösung werden 2 g Ascorbinsäure (oder auch mehr), gelöst in 25 ml dest. Wasser, zugefügt. Sodann wird durch vorsichtige Zugabe der Ammoniaklösung ein p_H-Wert zwischen 4 und 4,5 eingestellt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von nicht mehr als 1 ml/min durch die Säule fließen gelassen.

c) *Waschvorgang:* Hierauf wird das Harzbett mit 50 ml der 1%igen Ascorbinsäurelösung vom p_H 4 bis 4,5 und anschließend mit etwa 30 ml dest. Wasser gewaschen.

d) *Elution des Urans:* Nunmehr wird das Uran mit 100 ml 1-n Salzsäure unmittelbar in einen 100-ml-Meßkolben eluiert.

e) *Quantitative Bestimmung des Urans:* Dem Eluat wird ein geeigneter aliquoter Teil entnommen und das Uran in der unter 3. beschriebenen Weise polarographisch bestimmt.

Die in Tabelle 2 angegebenen Analysenergebnisse wurden nach dieser Arbeitsvorschrift erzielt.

Tabelle 2

Art der Probe	µg Uran/g gefunden
Kohlenasche 1*	195,1
„ 2	495,0
„ 3*	500,0
„ 4	95,5
„ 5*	1400,0
Schiefer	65,0
Gesteinsmehl 1*	936,0
„ 2*	728,0
„ 3*	692,0

Diese Versuchsergebnisse wurden bei sechs der oben angeführten Proben (mit * gekennzeichnet) mit einer von uns kürzlich mitgeteilten Methode[5] überprüft. Das Uran wurde dabei extrahiert und von den mitextrahierten Ionen (s. Abschnitt 7) über die Acetatkomplexe durch Ionenaustausch getrennt. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte stimmten innerhalb von $\pm$ 8% mit den obigen überein.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Ionenaustauschoperation über die Acetatkomplexe in vielen Fällen auch direkt, das heißt ohne vorangehende Ätherextraktion angewendet werden kann, und zwar dann, wenn einerseits die Uranmenge in 120 ml Sorptionslösung nicht mehr als 42 µg Uran beträgt[5] und anderseits keine größeren Mengen Phosphorsäure anwesend sind. In den obigen sechs Fällen mußten sehr kleine aliquote Teile der Ätherextrakte verwendet werden.

Die Anreicherung von Milligrammengen Uran auf einer größeren Säule erfolgte analog, nur wurde hier das Uran nicht mit 100, sondern mit 200 ml 1-n Salzsäure eluiert. Das Eluat wurde in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und die Ascorbinsäure durch Glühen zerstört. Der aus Uranoxyd bestehende Rückstand wurde

in 10 ml 5-n Salzsäure gelöst und die Lösung erneut zur Trockne verdampft. Der Eindampfrückstand wurde in wenigen Milliliter 1-n Salzsäure gelöst und das Uran als Oxinat quantitativ bestimmt[11].

Die in Tabelle 3 angeführten Analysenergebnisse zeigen, daß das Uran quantitativ angereichert und vom Eisen getrennt werden kann.

Tabelle 3

mg U gegeben	mg Fe gegeben	mg U gefunden	mg Fe gefunden
9,99	50,5	9,98	50,3
19,98	100,0	20,01	100,3
21,96	120,5	21,80	119,5
24,84	760,0	24,52	759,1

Zur Eisenbestimmung im Effluenten wurde diesem ein aliquoter Teil entnommen und nach Zugabe der vorgeschriebenen Menge Salzsäure und einiger Tropfen Perhydrol das Eisen(III) als Cupferronat gefällt. Das Eisencupferronat wurde geglüht und das Eisen als Fe_2O_3 ausgewogen.

Die Methode dient jetzt schon in unserem Laboratorium als Übungsbeispiel für eine Trennung zweier Kationen mittels Ionenaustausches. Es ist angezeigt, für jeden Versuch frisches Harz zu benützen.

Zusammenfassung

Es wurde eine einfache, rasche und quantitative Ionenaustauschmethode entwickelt, mittels deren sowohl Mikrogramm- wie auch Milligrammengen Uran als negativ geladener Ascorbinatkomplex von einer großen Anzahl von Kationen und Anionen mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinat) getrennt werden können. Diese Methode ist nach vorangehender Ätherextraktion des Urans oder auch direkt anwendbar, wobei es infolge der äußerst hohen Kapazität des verwendeten Ionenaustauschers für den Uranylascorbinatkomplex möglich ist, Uran in Materialien zu bestimmen, die Urangehalte von 0,0001 bis 0,1% oder mehr aufweisen.

Summary

A simple, rapid and quantitative ion exchange method has been developed which permits the separation of microgram- as well as milligram quantities of uranium as a negatively charged ascorbate complex from a large number of cations and anions by means of the highly basic anion exchanger Amberlite I. R. A.-400 (ascorbate). This method is applicable following ether extraction or it may be applied directly, whereby because of the extremely high capacity of the ion exchanger used for the uranyl ascorbate complex, it is possible to determine uranium in materials, whose uranium content is 0.0001 to 0.1% or higher.

Résumé

Mise au point d'une méthode par échange d'ions simple, rapide et quantitative pour la séparation de l'uranium, sous forme de complexe ascorbique chargé négativement, à l'échelle du microgramme ou encore du milligramme, d'un grand nombre de cations et d'anions à l'aide de l'échangeur d'anions fortement basique: l'Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbate). Cette méthode est applicable, soit après extraction préalable de l'uranium, soit encore directement; la capacité extraordinairement élevée de l'échangeur d'ions employé pour le complexe d'ascorbate d'uranyle rend possible la détermination de l'uranium dans des substances dont la teneur en cet élément varie entre 0,0001 et 0,1% ou plus.

Literatur

[1] *M. Šušić, J. Gal* und *E. Cuker*, Analyt. Chim. Acta **11**, 586 (1955).

[2] *I. J. Gal*, Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich" **6**, No. 110, 173 (1956). (Laboratory of Physical Chemistry, Belgrad.)

[3] *I. J. Gal*, International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, A/Conf. 8/P/966.

[4] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.

[5] *F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak* und *A. Thiard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1283.

[6] *J. Korkisch, M. R. Zaky* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 485.

[7] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95.

[8] *D. N. Hume* und *W. E. Harris*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 465 (1943).

[9] *J. Korkisch*, Dissertation, Universität Wien, 1957.

[10] *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1422.

[11] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*, Mh. Chem. **53/54**, 596 (1929).

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz

Gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen nach vorangegangener Anreicherung

Von

J. Sverak und P. L. Reiser

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1957)

Einleitung

Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in inerten Gasen, z. B. Luft, ist in vielen Industriezweigen zur Betriebskontrolle und aus gewerbehygienischen Gründen unerläßlich. In der Literatur finden sich daher zahlreiche Angaben über Bestimmungsmöglichkeiten kleinster Mengen CS_2, die aber auf die Bestimmung in CO_2 kaum anwendbar waren.

Von den Verfahren zur CS_2-Bestimmung in Luft beruhen einige auf der Absorption der einzelnen organischen Schwefelverbindungen in selektiven Lösungsmitteln und Bestimmung des S-Gehaltes vor und nach der Absorption[6] bzw. auf der Überführung des CS_2 in $BaSO_4$[2] oder auf UV-photometrischen Messungen[3]. Für die Absorption von CS_2 werden z. B. alkoholische Kalilauge[6,2], Lösungen von Piperidin in Äthanol[3] und in Chlorbenzol[6] verwendet. Kolorimetrische Methoden zur CS_2-Bestimmung in Luft beruhen vorwiegend auf der Absorption von CS_2 und Umsetzung zu Kupfer(I)-xanthogenat[7] oder zu intensiv gelb gefärbtem Kupfer(II)-diäthyldithiocarbaminat[5,8,11,13]. Letzteres kann auch zur polarographischen CS_2-Bestimmung herangezogen werden.

Für die Praxis am geeignetsten dürfte die CS_2-Bestimmung über das Kupfer(II)-diäthyldithiocarbaminat sowohl wegen ihrer Empfindlichkeit als auch wegen der raschen Bestimmungsmöglichkeit sein. Die Erfassungsgrenzen werden mit 0,6 mg CS_2/Nm^3 Luft[8] bzw. 6 mg CS_2/Nm^3 bei einer halbautomatischen Apparatur angegeben[11]; vor der Absorption des CS_2 sind H_2S und COS zu entfernen.

Für die Bestimmung von CS_2 in CO_2 sind naturgemäß alkalische Lösungsmittel nicht geeignet, wir haben daher zur CS_2-Bestimmung die

im folgenden beschriebene gaschromatographische Methode[15] verwendet, bei der keine Störung durch H_2S oder COS auftritt. Bei gleichzeitig vorhandenem SO_2 liefert diese Methode ungenaue CS_2-Werte; nach *A. V. Avdeeva*[1] erscheint aber eine Bestimmung von CS_2 neben SO_2 wegen der Reaktionsmöglichkeit $CS_2 + SO_2 = CO_2 + 3\,S$ problematisch.

Apparatur und Arbeitsweise

Bei der üblichen gaschromatographischen Analyse unter Anwendung einer bereits früher beschriebenen Apparatur[10] mit einer Dimethylsulfolan-(20%)-Sterchamolkolonne (Korngröße 0,1 bis 0,2 mm, $l = 250$ mm, $\varnothing = 6$ mm) mit N_2 als Trägergas gelang uns noch der Nachweis von 350 mg CS_2/Nm^3 bei einem Probevolumen von 20 cm^3 CO_2.

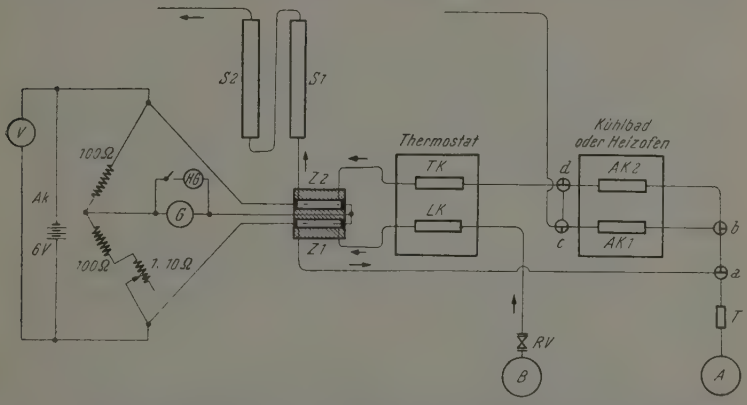


Abb. 1. Gaschromatographische Anlage zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in inerten Gasen *B* Stahlflasche mit Trägergas, *RV* Reduzierventil, *LK* Leerkolonne, *Z 1*, *Z 2* Kammern der Wärmeleitfähigkeitszelle, *S 1* Strömungsmesser mit kontinuierlicher Anzeige, *S 2* Strömungsmesser (diskontinuierlich, mit Hilfe einer Flüssigkeitslamelle), *A* Aspirator mit der Probe, *T* Trockenröhrchen mit Mg-Perchlorat, *a*, *b*, *c*, *d* Drei-Weghähne, *AK 1* Anreicherungskolonne, *AK 2* Ausgleichskolonne, *TK* Temperierkolonne, *G* Multiflexgalvanometer (MGF 2, Fa. Dr. B. Lange) mit Nachlaufschreiber (Type 3, Fa. Dr. B. Lange), *HG* Hilfsgalvanometer (Meßbereich 0—2 V), *V* Voltmeter, *Ak* Akkumulator (6 V)

Zur Verringerung der Erfassungsgrenze haben wir an Stelle des Probeneinführungssystems ein Anreicherungssystem eingesetzt, das von einem größeren Probevolumen auszugehen gestattet. Die Anreicherung des CS_2 erfolgt hierbei durch Adsorption bei der Temperatur t_1, die Elution mit einem Trägergas bei der höheren Temperatur t_2. Dieses Verfahren zur Anreicherung verschiedener Gase vor der chromatographischen Analyse wurde bereits von *N. M. Turkeltaub*[12] herangezogen. In Abb. 1 ist die Apparatur zur CS_2-Bestimmung schematisch dargestellt.

Die Gasprobe gelangt durch *a* und *b* in die Anreicherungskolonne *AK 1* im Kühlbad von der Adsorptionstemperatur t_1 und strömt, von CS_2 befreit, durch *c* ins Freie. Nach Durchgang des Probevolumens wird nun durch Verdrehen von *a* und *b* dem Trägergas der Weg durch die Ausgleichskolonne (*AK 2*) freigegeben; der Hahn *c* läßt nach wie vor den Weg ins Freie offen. Die Ausgleichskolonne entspricht in ihrer Füllung genau der Anreicherungskolonne, um dem Trägergas in beiden Kolonnen den gleichen Widerstand entgegenzusetzen. Nach dem Erhitzen der beiden Kolonnen auf die Elutionstemperatur t_2 mittels eines elektrisch geheizten Glasrohrofens wird das Trägergas durch *AK 1* umgeleitet. Die adsorbierten Gase gelangen nun durch die gleichzeitig mit *b* verdrehten Hähne *c* und *d* in die Temperierkolonne *TK*, die zur weiteren Abtrennung des CS_2 von mitadsorbiertem inertem Gas, vor allem aber zur Temperierung der heißen Elutionsgase dient. Die Anzeige der einzelnen Fraktionen nach *TK* erfolgt, wie bereits früher beschrieben[10], mit einem selbsttätig registrierenden Detektorsystem über die Messung der Wärmeleitfähigkeit. Im übrigen entspricht die Arbeitsweise den üblichen gaschromatographischen Verfahren; auch hier wurde während des Durchganges des Hauptbestandteiles der Probe durch die Zelle das Multiflexgalvanometer *G* abgeschaltet[10] und der Verlauf der Zacke mit dem Hilfsgalvanometer *HG* verfolgt.

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die Fläche der CS_2-Zacke, die der CS_2-Menge direkt proportional ist. Hierbei ist die Fläche mit dem Volumenmaßstab der Abszisse (Ncm^3/mm) zu multiplizieren und auf volle Galvanometerempfindlichkeit umzurechnen, wie bereits früher gezeigt wurde[10].

Zur Ermittlung der optimalen Arbeitsbedingungen für die CS_2-Bestimmung in inerten Gasen wurden die Einflüsse folgender Faktoren untersucht:

Adsorbens für die Füllung der Anreicherungskolonne;
Dimensionen der Anreicherungskolonne;
Adsorptions- und Elutionstemperatur;
Anheizzeit und Probevolumen;
Füllung und Dimensionen der Temperierkolonne;
Trägergas und Strömungsgeschwindigkeit desselben.

Als Adsorbens für die Anreicherungskolonne ist handelsübliches Blaugel (gemahlen und gesiebt auf 0,1 bis 0,2 mm Korngröße) wegen der milden Adsorptionswirkung gut geeignet; außerdem lassen sich unerwünschte Veränderungen der Kolonnenfüllung, wie Überhitzungen, an Verfärbungen erkennen.

Die Dimensionen der Anreicherungskolonne betrugen in unserem Falle: 31,5 ml Kolonnenvolumen ($l = 400$ mm, $\varnothing = 10$ mm). Die Adsorptionstemperatur beträgt 0° C, die Elutionstemperatur 200° C. Die Anheizzeit dauert zirka 20 Minuten.

Einem Kolonnenvolumen von 30 ml Blaugel entspricht ein optimales Probevolumen von etwa 5 Nl Gas. Dessen Bemessung erfolgt über die Bestimmung des Durchbruchsvolumens für CS_2 an der verwendeten Blaugelsorte bei der Adsorptionstemperatur 0° C. Das optimale Probevolumen beträgt zirka $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Durchbruchvolumens.

Der Effekt der Elution von adsorbiertem CS_2 durch desorbierendes inertes Gas beim Anheizen der Kolonne von 0° C auf 200° C wurde für das System CS_2-CO_2-Blaugel aus den experimentell erhaltenen Werten der Durchbruchsvolumina von CS_2 an Blaugel in Funktion von der Temperatur und aus der ebenfalls experimentell ermittelten Desorptionsisobare von CO_2 an Blaugel berechnet. Für CO_2 als weniger adsorptionsträges Gas wäre ein hoher Wert dieses Effektes zu erwarten, es zeigte sich jedoch, daß dieser Effekt eine vernachlässigbar kleine Verringerung des Probevolumens um ungefähr 3 Rel-.% erfordert, was auch dem guten Trenneffekt für CS_2 von CO_2 entspricht.

Als Temperierkolonne wurde eine Sterchamolkolonne mit 20% Dimethylsulfolan (Korngröße 0,1 bis 0,2 mm, $l = 250$ mm, $\varnothing = 6$ mm) bei 20° C verwendet. Diese Kolonne, die zur eigentlichen CS_2-Bestimmung nicht unbedingt erforderlich ist, könnte eventuell auch durch ein Kupferrohr ersetzt werden. Zur Eichung des Detektorsystems ist aber die erwähnte Sterchamolkolonne als Trennkolonne am besten geeignet.

Als Trägergas wurde N_2 mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 Nl/h verwendet.

Weiters wurden folgende Arbeitsbedingungen festgesetzt:

Die Einleitgeschwindigkeit der Probe von zirka 1 Ncm^3/sec wird durch einen Einleitdruck von zirka 0,12 atü erreicht. Sie kann ohneweiters auf mehr als das Zehnfache erhöht werden; die Probe ist aber unbedingt durch Anwendung von Druck einzuleiten. Durchsaugen der Probe verringert das optimale Probevolumen wesentlich.

Für CS_2-Konzentrationen von rund 2,5 bis 250 mg CS_2/Nm^3 empfiehlt es sich, mit der Galvanometerempfindlichkeit 1 : 10 des MGF 2 der Firma Dr. B. Lange zu arbeiten, entsprechend 0,053 mV/mm. Der Papiervorschub des Schreibers wird auf 1 cm/min eingestellt.

Eichung des Detektorsystems auf seine CS_2-Anzeige

Da es nicht möglich war, eine exakte Eichung der Anlage mit synthetischen Gasproben von so geringen CS_2-Konzentrationen durchzuführen, wurde allein die CS_2-Anzeige des Detektorsystems geeicht. Zu diesem Zwecke wurden Luft/CS_2-Mischungen mit zirka 350 g CS_2/Nm^3 mit Hilfe der Gasdichtewaage analysiert, aus diesen Mischungen „Verdünnungen" hergestellt und jeweils 20 ml des Gemisches gaschromatographisch mit N_2 als Trägergas mit Hilfe einer Dimethylsulfolan-Sterchamolkolonne (s. Temperierkolonne) oder, weniger günstig, einer Dinonylphthalat-Sterchamolkolonne ($l = 1500$ mm, $\varnothing = 6$ mm) getrennt und die CS_2-Zacke ausgemessen.

Ergebnisse

1. Trenneffekt

Es gelingt, mit der beschriebenen Anordnung CS_2 von anderen Gasen weitestgehend abzutrennen. Die erhaltenen CS_2-Zacken sind ohne Miterfassung anderer Zacken ausmeßbar, wenn das optimale Probevolumen nicht überschritten wird. Für die Identifizierung des CS_2 ist das Durchbruchsvolumen vom Beginn der Elution bis zum Zackenmaximum maßgebend; bei unserer Anordnung betrug es 241 Ncm³.

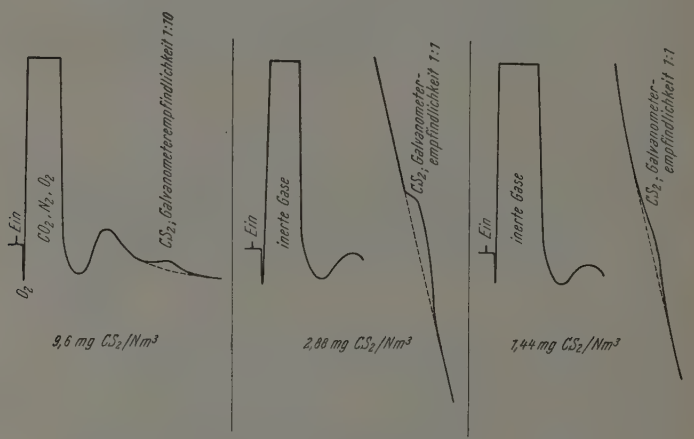


Abb. 2. Chromatogramme von CO_2-Proben mit niedrigsten CS_2-Gehalten

2. Erfassungsgrenze und Genauigkeit

Mit Hilfe dieser Anordnung lassen sich noch 1,5 mg CS_2/Nm³ (= 0,6 mg CS_2—S/Nm³) entsprechend 0,00002 Vol.-% CS_2 (0,2 p. p. m. *v/v* CS_2) sicher nachweisen. Die Genauigkeit beträgt bei 5 mg CS_2/Nm³ ungefähr $\pm$ 10 Rel.-%. Abb. 2 zeigt Chromatogramme mit niedrigsten CS_2-Gehalten.

3. Störeinflüsse

Bei hohen Galvanometerempfindlichkeiten macht sich ein starkes Absinken der Nullinie („drift") bemerkbar. Bei einer Galvanometerempfindlichkeit 1 : 10 (0,053 mV/mm) wirkt sich dieses Absinken der Nullinie nicht mehr sehr störend aus; durch Erhöhung der Galvanometerempfindlichkeit auf 1 : 1 (0,0053 mV/mm) kann die Erfassungsgrenze wegen dieses Absinkens nur wenig verbessert werden.

Bei feuchten Gasproben wurden Nullpunktsschwankungen („wobble") beobachtet, da sich beim Erhitzen des Blaugels durch desorbiertes Wasser am Kolonnenende eine Flüssigkeitslamelle bildete, deren oftmaliges Abreißen im Trägergasstrom zu Druckimpulsen führte. Es war daher notwendig, $Mg(ClO_4)_2$* zur Trocknung der Probe vorzuschalten (Abb. 1, *T*) und gegebenenfalls die heiße Kolonne nach der Aufnahme des Chromatogrammes zu evakuieren.

4. Einfluß von SO_2

SO_2 gibt eine Zacke (Durchbruchsvolumen: 304 Ncm³) nach der CS_2-Zacke (Durchbruchsvolumen: 241 Ncm³). Diese starke Adsorption von SO_2 an Blaugel findet z. B. auch bei der analytischen SO_2-Bestimmung Verwendung[9]. Die SO_2-Zacke würde an sich lediglich die Genauigkeit der CS_2-Bestimmung herabsetzen, ist jedoch wegen der Reaktionsmöglichkeit problematisch (s. S. 427).

Anwendungsmöglichkeiten

Mit Hilfe der beschriebenen Methode ist es möglich, den CS_2-Gehalt in CO_2 wie auch in inerten Gasen, vor allem in Luft, N_2, O_2 und in Edelgasen zu bestimmen. Voraussichtlich wäre diese Methode auch zur Bestimmung von CS_2 in niederen Kohlenwasserstoffen geeignet, wobei aber geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe infolge Ausbildung weitläufiger Zacken stören dürften. Durch Austreiben von CS_2 mit N_2 aus wäßrigen Lösungen (z. B. Blut) könnte auch deren CS_2-Gehalt so bestimmt werden.

An Stelle des Wärmeleitfähigkeitsdetektors, der in unserer Anordnung erst ab 7 μg CS_2 registrieren kann, könnten geeignete Absorptionslösungen und Umsetzungen z. B. zu Kupfer(II)-diäthyldithiocarbamat[5,8,11,13] herangezogen werden, wobei zum Vorteil der Anreicherung (von 5000 ml Probevolumen auf zirka 50 ml Breite der CS_2-Zone, also etwa 100 : 1) noch die gleichzeitige Abtrennung von H_2S, COS u. dgl. käme.

Für die CS_2-Bestimmung in kleineren Gasproben ist auch das Volumen der Anreicherungskolonne entsprechend zu verringern. Ohne Anreicherungskolonne liegt die Erfassungsgrenze bei zirka 350 mg CS_2/Nm^3 in 20 ml Probe.

Herrn Dr. *W. Leithe* sei an dieser Stelle für sein großes Interesse und wertvolle Diskussionen unser Dank ausgesprochen; außerdem danken wir der Unternehmungsleitung der Österreichischen Stickstoffwerke Aktiengesellschaft für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

* 16 g $Mg(ClO_4)_2$ adsorbieren nur wenig CS_2; das Retentionsvolumen für CS_2 an dieser $Mg(ClO_4)_2$-Menge beträgt zirka 8 cm³. Irreversible Adsorptionen wurden nicht beobachtet.

Zusammenfassung

Mit der beschriebenen gaschromatographischen Anlage kann CS_2 in CO_2 und inerten Gasen bis zu 1,5 mg CS_2/Nm^3 (= 0,00002 Vol.-% CS_2) quantitativ bestimmt werden. Die Identifizierung erfolgt hierbei über das Durchbruchsvolumen der CS_2-Zacke, die quantitative Auswertung über die Fläche der CS_2-Zacke, die, mit dem Volumenmaßstab der Abszisse und der reziproken Galvanometerempfindlichkeit multipliziert, der CS_2-Menge direkt proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor wurde hierbei durch Analysen von CS_2-Gasgemischen mit zirka 350 g CS_2/Nm^3 und einer entsprechenden Verdünnungsreihe ohne Verwendung des Anreicherungssystems erstellt. Die Genauigkeit beträgt bei 5 mg CS_2/Nm^3 etwa $\pm$ 5 Rel.-%.

In dem beschriebenen System erfolgt eine Anreicherung auf die etwa 100fache Eingangskonzentration. Diese Anreicherungsmethode könnte auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit anderer CS_2-Bestimmungsmethoden herangezogen werden.

Summary

The gas chromatic apparatus described here permits the quantitative determination of CS_2 in CO_2 and inert gases down to 1.5 mg CS_2/Nm^3 (= 0.00002 vol.-% CS_2). The identification is accomplished by means of the break-through volume of the CS_2 jag, the quantitative measurement through the area of the CS_2 jag, which, multiplied by the volume scale of the abscissae and the reciprocal galvonometer sensitivity, is directly proportional to the quantity of CS_2. The proportionality factor was plotted through analyses of CS_2-gas mixtures with around 350 mg CS_2/Nm^3 without use of the accumulating system. The accuracy is approximately $\pm$ 5 rel.-% at 5 mg CS_2/Nm^3.

Résumé

L'appareillage de chromatographie en phase gazeuse décrit par les auteurs permet de déterminer le sulfure de carbone dans l'anhydride carbonique et les gaz inertes jusqu'à une teneur de 1,5 mg CS_2/Nm^3 (soit 0,0002 vol.-% CS_2). L'identification résulte de l'évaluation du volume moyen qui correspond au pic du sulfure de carbone et la détermination quantitative est effectuée à l'aide de la surface de ce pic qui, multipliée par le coefficient de volume des abscisses et l'inverse de la sensibilité du galvanomètre est proportionnelle à la quantité de sulfure de carbone. Le facteur de proportionalité est établi par analyse de mélanges gazeux de sulfure de carbone contenant environ 350 g CS_2/Nm^3 sans utiliser le dispositif d'enrichissement. Pour 5 mg CS_2/Nm^3 la sensibilité atteint environ $\pm$ 5% rel.

Literatur

[1] *A. V. Avdeeva*, J. Chem. Ind. **14**, 1077 (1937).
[2] *A. V. Avdeeva*, Zavodskaya Lab. **7**, 279 (1938).
[3] *L. J. Brady*, Analyt. Chemistry **20**, 512 (1948).
[4] *H. Demus*, Faserforschung und Textiltechnik **4**, 22 (1953).
[5] *M. Jambrich, A. Pikler* und *G. Klokner*, Chem. Zvesti **10**, 468 (1956).

[6] *C. H. Riesz* und *C. Wohlberg*, Amer. Gas Assoc. Proc. **25**, 259 (1943).
[7] *C. J. Snijders*, Chem. Weekblad **46**, 343 (1950).
[8] *W. Sonnenschein* und *K. Schäfer*, Z. analyt. Chem. **140**, 15 (1953).
[9] *H. Stratmann*, Mitt. Vereinig. Großkesselbesitzer **1955**, 705.
[10] *J. Sverak* und *P. L. Reiser*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 159.
[11] *E. Treiber* und *H. Koren*, Chem. Ing. Tech. **25**, 192 (1953).
[12] *N. M. Turkeltaub*, *O. V. Zolotareva*, *A. G. Latuchova*, *A. I. Karymova* und *J. R. Kalnina*, Shurnal Analititscheskoi Chimii **11**, 159 (1956).
[13] *F. J. Viles*, J. Ind. Hyg. Toxicol. **22**, 188 (1940).
[14] *P. Zuman*, *R. Zumanova* und *B. Souček*, Chem. Listy **47**, 178 (1953).
[15] Vgl. die reichhaltige Literatur über Gaschromatographie (Dampfphasenchromatographie) seit 1952. Zum Beispiel: *C. Phillips*, Gas Chromatography. London: Butterworths. 1956; *D. H. Desty*, Vapour Phase Chromatography, Symposium 30. Mai/1. Juni 1956. London: Butterworths. 1956; *W. Leithe*, Österr. Chem.-Ztg. **58**, 141 (1957).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Activities of the Metropolitan Microchemical Society of New York 1956–57*

During the 1956–57 season, eighteen new members were elected to the Society. The following charter members were made life Honorary Members: Dr. *H. K. Alber*, Mr. *J. F. Alicino*, Dr. *A. A. Benedetti-Pichler*, Mr. *H. N. Blume*, Dr. *M. Cefola*, Dr. *A. Elek*, Mr. *R. A. Harte*, Mr. *H. W. Hermance*, Dr. *A. F. Knoll*, Dr. *J. A. Kuck*, Mr. *F. A. Meier*, Dr. *D. Price*, Dr. *J. R. Rachele*, Dr. *G. E. Royer*, Mr. *D. B. Sabine*, Mr. *W. Saschek*, Mr. *F. R. Swift*, Mr. *H. V. Wadlow*, Mr. *T. J. Walsh*, and Dr. *L. K. Yanowski*. The Society moved to send an Honorary Membership in the Society with a suitable scroll to Professor *Hans Lieb* on the celebration of his seventieth birthday. The first issue of the Society's proceedings "Microchemical Journal" was published in April 1957.

Officers for the Society for 1956–57 were: Chairman, Mr. *Harold V. Wadlow*; Chairman-elect, Mr. *Alfonso G. Mistretta*; Secretary, Mr. *Howard J. Francis*; Treasurer, Mr. *William Guldner*; and Historian, Dr. *L. K. Yanowski*.

The first regular meeting of the season was held at the Johnson and Johnson Research Center, New Brunswick, New Jersey, where the members of the Society were guests of the Research Center. Dr. *Jeffrey Lord* of the Johnson and Johnson Research Center spoke on Chemically Modified Vascular Substitutes. The use of synthetic materials as vascular substitutes was discussed. Various materials, their application and physiological effect on blood vessels were demonstrated with photomicrographs and exhibits. The speaker claimed that much progress has been made in using vascular substitutes in treatment of vascular failure.

* Previous reports of the activities of this Society have been made by *L. K. Yanowski*, Chem. Eng. News **21**, 301 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 112 (1948); *L. K. Yanowski* and *M. Cefola*, Mikrochem. **38**, 172 (1951); *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **39**, 105 (1952); **40**, 285 (1953); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1858.

The next five meetings were held at the American Museum of Natural History. Dr. *R. B. Seligman* of Philip Morris Incorporated, Richmond, Virginia, discussed gas chromatography as applied to the detection and identification of the components of cigarette smoke. Experimental results were described and the methods of collecting eluates by cold trap fractionation were demonstrated.

Professor *C. N. Reilley* of the University of North Carolina spoke on complexometric titrations and described the general techniques of EDTA titrations along with their applications to analytical chemistry.

One meeting was devoted to a "Meet the Boss" night. The speakers for this program were Dr. *George Royer*, American Cyanamid Co., Bound Brook, New Jersey, Mr. *Robert Harte*, Merck, Sharpe and Dohme, West Point, Pennsylvania, and Dr. *F. Y. Wiselogle*, E. R. Squibb and Co., New Brunswick, N. J. The speakers discussed from the viewpoint of management the problems of operating analytical laboratories in the various phases of industry and research. The problems of personnel, professional status, remuneration, advancement, and the relationship with other phases of the companies' activities were touched upon.

"Microchemistry at Work" was the topic of a talk by Dr. *Earl Balis* of the General Electric Company, Schenectady, New York. He related some of the problems received by an industrial microchemical laboratory and the methods used to solve these problems. The identification, elemental analysis, and crystallographic description of the new high temperature material "Borazon" was discussed in some detail.

Dr. *Samuel Natelson* of the Rockford Memorial Hospital, Rockford, Illinois, talked about microchemistry in the clinical laboratory. He described the use of ultramicromethods and emphasized the advantages of increased sensitivity, speed, applicability to available samples, and simplicity.

At the final meeting of the season, "Ladies Night", held at Fordham University, Mr. *Charles E. Morgan*, Chief Chemist of the New York State Racing Commission gave a talk on "Doping of Race Horses". He talked about methods of securing samples and the identification of the drugs administered to race horses. His talk was illustrated by colored slides. The above meeting was preceded by a "mixer" and dinner with door prizes for the ladies.

The twelfth annual symposium of the Society was held on April 26th and 27th at the American Museum of Natural History. *Erik Hoffmann*, Ethicon Suture Research Laboratories, New Brunswick, N. J., was Chairman of the symposium and arranged the following program:

"Lower Limits of Organic Reactions, II" by *Nicholas D. Cheronis* and *Victor M. Levey*, Brooklyn College, N. Y. C., N. Y. They reported that the reaction rates of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine

at concentrations of less than $1 \cdot 10^{-4}$ molar had been studied. A method was developed for the determination of the excess of 2,4-dinitrophenylhydrazine in the presence of the hydrazone by the reduction of tetrazolium salts. A chromatographic procedure for the detection and estimation of the hydrazone in the presence of the reagent (2,4-dinitrophenylhydrazine) was also developed.

"A Rapid Micro-Dumas Method for Nitrogen Determination" by *Grant M. Gustin,* Celanese Corporation of America, Summit, New Jersey. A rapid procedure was described for the determination of Nitrogen in samples of 1 to 10 mg of organic material. A complete analysis can be performed in twelve minutes or less. The technique and equipment employed left only on source for a blank value of constant volume, the absorption of air on the copper oxide. A higher degree of precision and accuracy was achieved than had been possible by any other method.

"Fractionation and Identification of Small Quantities of Organic Compounds in Biological Systems, III. Critical Evaluation of the Use of Ion Exchangers" by *Nicholas D. Cheronis* and *Stamos Eleftheriou,* Brooklyn College, New York. The use of ion exchangers for the fractionation of carboxylic acids, carbonyl compounds, and amino acids was studied. With columns of varying lengths and diameters and with several kinds of resins, it was determined that, even with the most efficient columns, there was an unavoidable loss of material due to the holdup in the column. The methods for determining per cent absorbed and eluted were discussed and also the possibility of using "chasers" for recovering the amount held in the column.

"Titration in Anhydrous Media, a Versatile Tool in the Microchemical Laboratory" by *Joseph F. Alicino,* Squibb Institute, New Brunswick, N. J. The speaker claimed that accurate analyses on a few milligrams of material can be performed rapidly and inexpensively within the space limitations of the average microchemical laboratory. Examples of the utility of the method in elucidating the nature of some unknown compounds were given.

"The Microdetermination of Reducing Sugars by Means of Tetrazolium Salts–Application to the Microdetermination of Reducing Sugars in Blood" by *Nicholas D. Cheronis, Michael C. Zymaris,* Brooklyn College, N. Y., and Isaac Albert Research Institute, New York City, N. Y. For the microdetermination of reducing sugars by means of tetrazolium salts, the proper selection of a suitable tetrazolium salt and a modification of existing methods made it possible to obtain reliable results at concentrations of a few micrograms. The tetrazolium salt selected was *p*-Anisyl Blue, 2,2-diphenyl-5,5-*p*-anisyl-3,3-(3,3-dimethoxy-4,4-biphenylene)-ditetrazolium chloride. The determination can be made on a sample of 0.05 to 0.1 ml of blood.

"This is Color" by *O. C. Holland*, Printing Ink Division of Interchemical Corp., New York City. The practical aspects of color selection were discussed with demonstrations of color harmony and contrast. A new motion picture "This is Color", sponsored by Interchemical Corp., was presented. This sound film in color dealt with the scientific principles of color and color reproduction.

„Microdetermination of Chromium in Collagen Sutures" by *Erik R. Hoffmann* and *Mary G. Comfort*, Ethicon Inc., Somerville, New Jersey. A method has been developed for the determination of chromium in "catgut" sutures. A complete analysis may be performed in less than fifteen minutes. Older methods of mineralization utilizing acid mixtures, perchloric acid, high temperature muffle furnaces, and oxidizing mixtures of salts have been replaced by a fusion with potassium persulfate in a platinum crucible. The conditions affecting the determination, such as time, p_H, etc., were discussed.

"Paper Chromatography in Steroid Analysis" by *Lester M. Reineke*, The Upjohn Co., Kalamazoo, Michigan. Paper Chromatography has been applied to the identification and estimation of steroids obtained from microbiological and chemical transformations. A quantitative procedure using high absorption at 224 and 242 nm ($m\mu$) has been developed for progesterone and 11 a-hydroxyprogesterone. This procedure eliminates the necessity for running blanks and steroid standards with each determination. This method has also been used with methyltestosterone and 11 a-hydroxymethyltestosterone.

"Fractionation of Fluoresceins and Sulfonphthaleins and Determination of their Purity by Means of Circular Paper Chromatography" by *Adolph Fuerst* and *Nicholas D. Cheronis*, Brooklyn College, New York City. This method of fractionation was found to give in a short time reliable information concerning the purity of acid-base indicators particularly the bromosulfonphthaleins whose purity cannot be determined readily either by melting points or by determination of the halogen content.

"Microsynthesis with Diazomethane" by *Robert Roper* and *T. S. Ma*, New York University and Brooklyn College, N. Y. C., N. Y. A microgenerator has been constructed for the evolution of diazomethane from potassium hydroxide and nitrosomethyl urea, which permits preparing millimolar quantities of pure diazomethane. The gas has been used for the micropreparation (50 to 100 mg) of methyl esters of carboxylic acids with good yields. Many other uses for the technique were described.

"Preliminary Examination of Inorganic Substances by Heating in Hydrogen" by *A. A. Benedetti-Pichler*, Queens College, and *Herbert Schneider*, Brooklyn College, N. Y. C., N. Y. Blowpipe analysis is often a short cut to the identification of compounds of heavy metals. A possibly even more informative procedure has been found, which is based upon

the heating of substances in a current of air followed by reduction in a current of hydrogen. Some examples were discussed which showed the advantages of this approach.

"A New Method of Preparative Electrophoresis" by *M. Bier*, Fordham University, New York City. Methods available at present are limited to a rather small volume capacity. This limitation is overcome in the recently developed continuous free-boundary flow electrophoresis which for the first time provides the means for large scale fractionation, concentration, or purification of proteins and other charged colloids.

The symposium was concluded with a round table discussion on "The Microdetermination of Halides". Panel members were *Chia C. Kang*, M. W. Kellogg Co., Jersey City, N. J., *Oliver E. Sundberg*, American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J., and *Joseph F. Alicino*, Squibb Institute, New Brunswick, N. J.

Leo K. Yanowski,
Fordham University,
Historian, Metropolitan Microchemical Society

Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie im Verein Österreichischer Chemiker

Das „*Colloquium Internationale Spectroscopicum VII*" wird in Lüttich vom 8. bis 12. September 1958 parallel mit einer Veranstaltung der „Fédération des Industries Chimiques de Belgique" stattfinden.

Folgende Themen werden behandelt:

1. a) Gegenwärtiger Stand und Aussichten der Emissionsanalyse;
   b) Entwicklung der Spektralemissionsverfahren für die industrielle Kontrolle;
2. Neue Wege der spektroskopischen Technik;
3. Neue Tendenzen der IR-Spektroskopie;
4. Neue Fortschritte der Raman-Spektroskopie;
5. Reflexionsspektren im UV und IR;
6. Anregung von Fluoreszenzspektren durch Röntgen- und Elektronenstrahlen;
7. a) Elektrische Quadrupelresonanz;
   b) Elektronische Magnetresonanz und Kern-Magnetresonanz.

Tagungsgebühr: 750 bfr. für Firmenangehörige,
375 bfr. für Privatteilnehmer.

Deren Überweisung kann erfolgen:

an Postscheck-Konto A. I. Lg. Nr. 5490,
durch Postanweisung an die A. I. Lg.,
durch Bank-Scheck oder
durch Überweisung an die Bank Nagelmackers, Lüttich, mit Vermerk „Congrès de spectroscopie".

Personen, die an dem Kongreß nicht teilnehmen können, erhalten auf Wunsch das Sonderheft der Revue universelle des mines, de la métallurgie, des travaux publics, des sciences et des arts appliqués à l'industrie.

Anfragen können gerichtet werden an den Geschäftsführer der Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie, Herrn Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, Wien IX, Währinger Straße 59, Österreich.

Die „*American Association of Spectrographers*" führt ihr 9. jährliches spektrographisches Symposium in der Zeit vom 9. bis 11. Juni durch. Tagungsort: Pick-Congress Hotel, Chicago, Illinois, USA.

Als Vortragsthemen wurden festgesetzt: Emissionsspektrographie, Flammenphotometrie, Röntgenspektrometrie, IR-, sichtbare und UV-Spektralphotometrie. Daneben sind Seminare über ausgewählte Kapitel der instrumentellen Analyse, ein „Problemenausschuß" und Anregungen über Behelfe aus dem Handel auf der Tagungsordnung.

Als Erleichterung für Ausländer, die an der Tagung nicht teilnehmen können, aber einen wissenschaftlichen Beitrag leisten wollen, ist vorgesehen, eingereichte und akzeptierte Vorträge durch geeignete Personen zur Verlesung zu bringen.

Nähere Auskünfte erteilt der Sekretär der Tagung:

Mr. *H. J. Hettel*, Symposium Coordinator, Armour Research Foundation, Chicago, Illinois, USA, oder der Geschäftsführer der Arbeitsgruppe für Spektroskopie und Kolorimetrie, Herr Prof. Dipl.-Ing. *H. Svejda*, Wien IX, Währinger Straße 59.

The Society for Analytical Chemistry

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry and the Cardiff and District Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, December 18th, 1957, at the King's Head Hotel, Newport. The chair was taken by the Chairman of the Western Section, Mr. *P. J. C. Haywood*, B. Sc., F. R. I. C.

A lecture was given on: "Chromatography", by Dr. *F. H. Pollard*. (Reader in Inorganic Chemistry, Bristol University.)

Dr. *Pollard* discussed the quantitative and qualitative applications as well as the various types of techniques available. Practical details such as selection of solvent and interference by various impurities were illustrated by chromatograms and slides. The lecturer described how the quantity of material separated was estimated and gave numerous examples of the practical applications of the subject to impurities in foods, radiochemical work etc.

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, January 16th, 1958, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F.

The following paper was presented and discussed:

"The Analytical Chemistry of Nitrogen", by *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C. (I. C. I. Ltd., Nobel Division).

Demands for the analysis of ammonium salts and nitrates occur frequently, both in academic and industrial laboratories. The various reduction methods for the determination of nitrate ions were discussed and it was shown how these methods are readily applied to the analysis of organic nitrate esters such as nitrocellulose and to aromatic nitro compounds. Electrometric procedures for the location of the end-point of such determinations can be used and the scope of the methods thereby extended.

Standard analytical procedures and recent developments was described for the analysis of nitrites, urea, hydroxylamine, hydrazine, cyanides and thiocyanates.

Annual General Meeting of the Scottish Section

The twenty-third Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 1.30 p. m. on Friday, January 24th, 1958, at the Rhul Restaurant, 123 Sauchiehall Street, Glasgow, under the Chairmanship of Dr. *M. Pyke*, F. R. I. C., F. R. S. E.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *Magnus Pyke*, B. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E.
Vice-Chairman: Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.
Hon. Secretary and Treasurer: Mr. *J. A. Eggleston*, B. Sc., F. R. I. C., Boots Pure Drug Co. Ltd., Airdrie Works, Airdrie, Lanarkshire.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed: "Micro-Organisms in Analytical Chemistry" by Mr. *S. A. Price*, B. Sc. (Vitamins Ltd.).

Annual General Meeting of the Microchemistry Group

The Fourteenth Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Friday, February 7th, 1958, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Mr. *D. F. Phillips*, F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Group for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *D. F. Phillips*.
Vice-Chairman: Mr. *F. Holmes*.
Honorary Secretary: Mr. *D. W. Wilson*, Sir John Cass College, Jewry Street, Aldgate, London E. C. 3.
Honorary Treasurer: Mr. *G. Ingram*.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Society, organised by the Microchemistry Group.

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society, organised by the Microchemistry Group, was held at 7 p. m. on Friday, February 7th, 1958, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Applications of the Conway Diffusion Technique to the Analysis of Radioactive Materials for Trace Impurities", by *J. K. Foreman*, B. Sc., A. R. I. C. (United Kingdom Atomic Energy Authority, Industrial Group).

The Conway diffusion technique has several important advantages in the analysis of radioactive materials for elements which may be separated as volatile compounds. Compared with distillation the diffusion units are small and compact, and thus the spread of radioactive contamination is effectively localised. The diffusion reaction once commenced, is self sustaining and usually proceeds at room temperature. A series of diffusions may be conveniently performed simultaneously, no attention being required until diffusion is complete. Times required for complete diffusion are readily predetermined and the diffusion rate dependence upon such variables as depth of sample solution and free diffusion space is predictable.

The technique has been successfully used to determine trace quantities of combined nitrogen, chlorine and sulphur in plutonium. Nitrogen is liberated as ammonia which is absorbed in sulphuric acid, and the determination completed by back titration of excess acid with standard alkali or absorptiometrically using the reaction of ammonia with phenol and alkaline hypochlorite. Chloride is liberated as chlorine, absorbed in sodium hydroxide and determined as chloride by potentiometric titration with silver nitrate. Sulphide is converted to hydrogen sulphide which diffuses on to lead acetate paper, the stain so produced being compared visibly with standards.

"The Use of Long Chain Quaternary Amine Salts in the Solvent Extraction of Metal Ions", by *R. Powell*, A. R. I. C. (United Kingdom Atomic Energy Authority, Industrial Group).

The use of long chain amines and quaternary amine salts is fairly well established in the analytical field as a means of separation. Phenyl trimethyl ammonium iodide has been used for many years for the precipitation of cadmium, and more recently the alkyl and aryl quaternary salts of arsenic and phosphorus have been used for the precipitation of anions such as perchlorate, permanganate, and pertechnetate. The resulting compounds are generally soluble in inert solvents.

The separation of plutonium from nitric acid solutions has been investigated. In nitric acid of $> 7\ M <$ plutonium forms the hexanitrato complex $Pu(NO_3)_6^{2-}$ which imparts a deep green colour to the solution. The complex can be retained on anion exchange resins and by this means can be separated from uranium which is virtually uncomplexed in 7 *M* nitric acid. The complex may also be extracted in to a variety of solvents but from the analytical point of view such extractions are not sufficiently selective. Attempts to extract plutonium into an inert solvent with long chain amines are only partially successful but in the presence of a suitable long chain quaternary amine it is quantitatively extracted into such solvents. Under the same conditions uranium and the fission products are virtually unextracted and large decontamination factors are possible.

After separation, the plutonium can be determined by normal counting procedures but, as the counting rate of plutonium depends on its isotopic composition, a colorimetric finish has been devised. This depends on adding a solution of thoronol to the benzene solution and measuring the resulting colour in an absorptiometer.

The limits of detection is about 1 μg but normally about 20 μg are used in an analysis.

Ordinary Meeting of the Physical Methods Group

The 61st Ordinary Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, February 18th, 1958, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, London, W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.

The subject of the meeting was "Solid Source Mass Spectrometry" and the following papers were presented and discussed:

"Solid Source Mass Spectrometry–Instrumentation", by *G. H. Palmer*, B. Sc., A. Inst. P. (U. K. A. E. A., Harwell).

The techniques in mass spectrometry were described for the isotopic analysis of elements available as solids having very low vapour pressures. A comparison was made between furnace and thermal emission ion sources and a description was given of how the latter source can be used in conjunction with a high sensitivity ion collector to analyse sub-microgramme quantities of material. The causes of error in the measurements were examined and methods for minimising these errors were described.

The main features were given of a modern instrument designed for rapid routine analysis.

"Solid Analysis Using a Spark Source Mass Spectrometer", by *R. D. Craig*, B. Sc. (Metropolitan Vickers Electrical Co. Ltd.).

A spark source mass spectrometer type M. S. 7, designed according to the geometry of Mattauch for use with either photographic or electrical detection, has been developed for the general analysis of solids.

The instrument has been widely applied to impurity analysis using the photographic plate as detector. An exposure range of at least $10^6 : 1$ can be obtained and the sensitivity is such that impurities down to the level of 0.01 p. p. m. can be detected in favourable cases.

The use of the technique for impurity analysis was indicated in four main fields of application:

1. general metallurgical problems (e. g. steels, nimonic alloys);
2. pure metals (e. g. aluminium);
3. reactor materials (e. g. carbon);
4. semi-conductors (e. g. silicon).

"Stable Isotope Dilution Analysis", by *R. K. Webster*, B. A. (U. K. A. E. A., Harwell).

The method of stable isotope dilution was used as early as 1935 for hydrogen determinations, but for a number of years it was restricted to the few elements for which enriched isotopes were available. The development of solid source mass spectrometers and the use of electromagnetic separators to prepare enriched isotopes have permitted a large expansion of the method in the last ten years. This paper describes the basis of the method, its scope and its limitations. The method is a very sensitive one and limits of detection in the range 10^{-8} to 12^{-12} g are feasible for many of the elements. It is also very specific and one of its chief features is the nearly complete freedom from interference problems; as a result it is one of the more accurate general methods of trace analysis. The main drawback is contamination either from reagents or from the atmosphere, and it is often this quantity which determines the sensitivity for a particular element. The value of the method

seems to lie in the determination of trace concentrations, or higher concentrations, when only very small samples are available; it could also provide standards for other methods of analysis.

Meeting for Informal Discussion

A meeting of the Biological Methods Group for the informal discussion of: "The Stage at which a Biological Assay Can be Replaced" was held on Wednesday, February 19th, 1958, at 6.30 p. m. in "The Feathers", Tudor Street, London E. C. 4.

The discussion was introduced by *W. L. M. Perry*, O. B. E., M. D. (Director of Department of Biological Standards). The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *S. K. Kon*, F. R. I. C.

Annual General Meeting of the Society

The eighty-fourth Annual General Meeting of the Society was held on Wednesday, February 26th, 1958, in the Meeting Room of the Royal Society, Burlington House, London W. 1., with the President, Dr. *J. H. Hamence*, M. Sc., F. R. I. C., in the Chair. The Financial Statement and the Report of the Council for the past year were submitted and approved, and the Auditors were appointed.

Summary of Annual Report

The membership of the Society at the date of the meeting was 1900, an increase of 30 compared with the corresponding figure a year ago. Comparison of the numbers of new admissions to membership over the past few years shows continued growth – the figures are: 1955, 108 new members; 1956, 117 and 1957, 122. During the year the Society has held six ordinary meetings and one joint meeting (with the Fine Chemicals Group of the Society of Chemical Industry) in London. One meeting was held at the Royal Institution, when Dr. *Přibil* visited this country and gave a special lecture to the Society, and the Society's three Groups each organised one of the meetings. In addition, the Society's Sections and Groups held 40 meetings, many of them joint meetings of two or more Sections or Groups.

The Scottish Section organised on behalf of the Society a most successful Congress at St. Andrews in June, 1957, on the subject of "Modern Analytical Chemistry in Industry". The full Proceedings are to be published shortly.

The year has seen continued progress and consolidation for many activities of the Society. The A. B. C. M.–S. A. C. Joint Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents has completed its programme of work during the year, and the Analytical Methods Trust has made a grant to support further research on a topic arising from this work. There are now five working panels of the Joint Committee with the Pharmaceutical Society on Methods of Assay of Crude Drugs actively carrying out investigations. Collaborative testing of methods of analysis of residues of pesticides on foodstuffs is being carried out by the Society, the Ministry of Agriculture, Fisheries and Food and the Association of British Insecticide Manufacturers. Besides its engagements on the foregoing work, the Analytical Methods Committee is continually expanding its interests as demands are made by industry for methods of analysis. The Society's first Research Scholar, Mr. *T. T. Gorsuch*, is now completing his two-year period of work at Harwell.

Both *The Analyst* and *Analytical Abstracts* continue to expand their circulation, and the coverage of the latter has been increased to give a record number of abstracts, 4223 in the year.

Costs have been kept to a minimum by careful reductions in the length of individual abstracts; no salient features have, however, been lost.

Election of Officers

The following Officers and Members of Council were elected for the forthcoming year. *President: J. H. Hamence; Past Presidents serving on the Council: D. W. Kent-Jones, J. R. Nicholls, G. Taylor* and *K. A. Williams; Vice-Presidents: N. L. Allport, R. C. Chirnside* and *A. A. Smales; Honorary Treasurer: A. J. Amos; Honorary Secretary: R. E. Stuckey; Honorary Assistant Secretary: S. A. Price. Other Members of Council: R. A. Chalmers, W. Cule Davies, W. T. Elwell, D. C. Garratt, J. Haslam, H. M. N. H. Irving, E. I. Johnson, E. Q. Laws, G. W. C. Milner, J. C. Sherratt* and *T. S. West.*

Ex-Officio Members: A. N. Leather (Chairman of the North of England Section), *Magnus A. Pyke* (Chairman of the Scottish Section), *S. Dixon* (Chairman of the Western Section), *R. Belcher* (Chairman of the Midlands Section), *D. F. Phillips* (Chairman of the Microchemistry Group), *R. A. C. Isbell* (Chairman of the Physical Methods Group), and *S. K. Kon* (Chairman of the Biological Methods Group).

Bernard Dyer Memorial Lecture

The Annual General Meeting was followed immediately by the Fifth Bernard Dyer Memorial Lecture given by Sir *Hugh Linstead*, O. B. E., LL. D., F. P. S., M. P., Secretary to the Pharmaceutical Society and Past Chairman of the Parliamentary and Scientific Committee, entitled:

Science and Politics

Sir *Hugh* began by paying a tribute to *Bernard Dyer*, one of the founders of the Society, whose life and work are commemorated in this series of lectures.

Sir *Hugh* continued that the two main interests in his life had been pharmacy and politics. His experiences over many years in both these fields had brought him to the conclusion that in politics as it was generally understood, that is the rough and tumble of the party political arena, there was really no appropriate place for the scientist. The lecturer urged him to be the referee, not the player. There could be no socialist physics nor conservative biology: life peerages might remove even heredity from the Upper Chamber. But in the full field of politics, embracing the whole life of the community, the scientist had a part to play of still almost unsuspected importance. He must be not only the discoverer of new things but also the interpreter of them. He had not only the right, he had the duty to offer advice according to the highest standards of scientific objectivity.

All too often the scientist wrote off the politician as someone before whom scientific pearls were cast in vain because he was too concerned with what was popular to busy himself with what was right. Insofar as that was true, it underlined the duty that lay on the scientist to interpret his beliefs to those who had the practical duty of applying scientific discoveries to daily affairs. And insofar as it was true that, as a condition of governing at all, the politician must carry the man in the street with him, then the second imperative duty for the scientist who would exercise authority in public affairs was the selling of his discoveries and all they meant to the

public. He would have no difficulty in attracting a crowd once he set up his stall. They were hungry to but. His problem would arise because so often what he had to sell was so much less than they sought. Science had given to the man in the street so many miracles that he had become insatiable. And he would not believe the scientist who might modestly protest that he did not know, that only time would show or that experiments were inconclusive. Nevertheless, the responsibility was sqarely on the scientist's shoulders to help out the politician by revealing to the man in the street the meaning of new discoveries, their limitations and above all their more uncomfortable, unpopular or even disastrous implications. And all that must be done in the passionate images which alone would attract and hold attention, yet must at the same time be illuminated solely by the cold, objective light of scientific truth.

Sir *Hugh* continued by quoting, from a private note of Lord *Halsbury*'s; this he said, summed up well what he had been saying:

"The responsibilities of scientists for the moral consequences of their work must be shared with the community. Any discovery can be put to good or evil use. It does not appear to me that scientists can do more as scientists than explain as clearly as possible to the rest of the community where the possibilities for evil latent in any of their discoveries really lie. The issue is, therefore, whether they do this effectively or ineffectively. I believe that scientists would do this more effectively if they could speak on political issues with more authority. I believe this authority would come best from the exercise of a self-denying ordinance in political matters, namely by dissociating themselves from any political party whatever and behaving as public servants are expected to behave."

Lord *Halsbury* had gone on to say that this was by no means a negligible request to make of them, since many had sincere and strongly held views. But the things they lost were more than compensated for by the contribution that they made to the moral store of humanity. Sir *Henry Dale* had written in 1945, in a letter to The Times, "The true spirit of science working in freedom, seeking the truth only and fearing only falsehood and concealment, offers its lofty and austere contribution to man's moral equipment, which the world cannot afford to lose or to diminish".

The Frenchman, *Julien Benda*, in his book "La Trahison des Clercs"– "Betrayed by the Intellectuals" challenged the scientist as much as any other of the intellectuals. He reminded us that there were certain fundamental standards and truths, represented in the field with which we were more particularly concerned by the objectivity of science, which were in grave danger in this present age. He maintained that it was the duty of the intellectual to protect those standards at all costs. And he then went further and asserted that if he was to perform that duty the intellectual must keep himself clear of the compromises and temptations of the world of politics. Only so, he asserted, could the traths that so quickly become casualties in the buffetings of everyday existence be kept untarmished. Though the intellectual himself might be crucified, said *Benda*, yet his words would haunt the memory of men: that is to say, the truths would go marching until at length they prevailed.

At the conclusion of the Meeting, the President presented the Bernard Dyer Memorial Medal to Sir *Hugh*.

The Meeting was followed by an informal Dinner, at the Park Lane Hotel, Piccadilly, London, at which Sir *Hugh* and Lady *Linstead* were guests of honour.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Friday, 28th February, 1958, in the George Hotel, George Street, Edinburgh. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *Magnus Pyke*, B. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E.

The following lecture was given:

"The Solvent Extraction of Metal Complexes" by *F. J. C. Rossotti*, B. Sc., M. A., D. Phil. (Department of Chemistry, The University of Edinburgh).

Extraction processes play an increasingly important role in analytical chemistry, both as a means of separating and of determining the majority of the elements. The common approach to any particular problem appears to be largely empirical, although the principles of the phenomenon are now broadly understood.

The solvent extraction of many organic compounds, which neither associate nor dissociate in aqueous or organic solvents, may be described simply in terms of Nernst's partition law. The behaviour of a compound, e. g. 8-hydroxyquinoline, which dissociates in the aqueous phase, may also be described simply by combining the partition and mass action laws. The extraction phenomena of metal complexes may be described in the same way, the main complication being that as many as six complexes may coexist in stepwise equilibrium.

The main factors which affect the extraction of metal complexes were considered in turn: the effects of changes in the concentrations of metal, ligand and of hydrogen ions; and the effects of changing the metal, ligand, solvent and temperature. These factors were discussed with reference to many important systems of metal complexes formed with organic and inorganic ligands.

Annual General Meeting of the Midlands Section

The third Annual General Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, March 4th, 1958, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chairman of the Section, Dr. *R. Belcher*, F. R. I. C., F. Inst. F., presided.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *R. Belcher.*

Vice-Chairman: Dr. *S. H. Jenkins.*

Hon. Secretary: Mr. *G. W. Cherry*, 48 George Frederick Road, Sutton Coldfield, Warwickshire.

Hon. Treasurer: Mr. *F. C. J. Poulton.*

Société de chimie industrielle

Groupe de la chimie analytique

Séance du 5 Décembre 1957

Le Président *Roger* ouvre la séance à 17.35 h et informe les membres que la Société chimique de France a créé tout récemment une section de chimie analytique dont la première séance a eu lieu le 22 Novembre 1957 sous la présidence de M. *Charlot.*

La parole est donnée à M. *Clement Duval*, vice-président et ancien président pour une conférence intitulée: «La micro-analyse au service du juge d'instruction.» Pendant une heure et en présentant 28 clichés, l'orateur passe en revue les grandes méthodes d'analyse à la touche, de catalyse, de flottage, d'électrographie, de microscopie, de chromatographie, de spectrographie infrarouge, de radioactivité; puis, il expose la microgravimétrie avec son petit matériel, la microvolumétrie, le titrage ampérométrique, la micro-analyse des gaz et la spectrographie de masse.

On présente ensuite un film en couleur parlant anglais relatif à la chromatographie de partage sur silice et sur papier à une ou à deux dimensions.

Puis, M. *Michael Lederer* expose en trente minutes des remarques sur «Introduction sur la chromatographie sur papier», influence de la température, emploi de séries homologues de solvants, détermination du nombre de fonctions par la méthode de *Reichl*, etc.

La séance a été suivie par 127 auditeurs.

Compte-rendu de la séance du 9 Janvier 1958 sous la présidence de M. *Louis Roger*

1° M. *Kuhn* expose des «Progrès récents dans les dosages de calcium et de magnésium par l'EDTA». Il montre qu'il est possible grâce à un nouvel indicateur le noir blou au chrome RF de Francolor, de doser Ca en présence de Mg. L'emploi du noir Eriochrome permet ensuite le dosage de Mg sur la même solution.

2° M. *Voinovitch* présente ensuite un «aperçu sur le IIè Congrès de chimie analytique de Varsovie, 20–30 novembre 1957». Plus de la moitié des travaux fut consacrée aux méthodes physiques et physico-chimiques. Il a été frappé par l'extrême jeunesse de l'auditoire.

3° Ensuite, M. *Voinovitch* parle de «l'Analyse des silicates complexes» et décrit les attaques par fusion alcaline et par désagrégation sulfo-fluorhydrique, puis l'analyse physico-chimique (colorimétrie) et enfin, la photométrie de flamme et la spectrographie.

Buchbesprechungen

V. H. Booth: **Carotene.** Its Determination in Biological Materials. Mit 12 Abb. und 1 farbigen Abb. VII, 119 S. Cambridge: W. Heffer & Sons Ltd. 1957. 18s. net.

Ein Buch, wie es sich der mit Vitaminuntersuchungen befaßte Analytiker auch für andere Vitamine wünschen würde, nicht nur für das β-Carotin: kein kommentarloses Aneinanderreihen verschiedenster Methoden, wie dies in einschlägigen Fachbüchern leider öfters der Fall ist, sondern das Werk eines in dieser Materie besonders erfahrenen Fachmannes (*V. H. Booth* war Mitglied des „Carotene Panel" im Analysenkomitee der Society for Analytical Chemistry), der fast bei jedem der beschriebenen Arbeitsgänge das „Warum" erläutert und dem Analytiker — vor allem auch dem Anfänger — auf eine ganz ausgezeichnete Art hilft, die Klippen, die sich der quantitativen Bestimmung dieses empfindlichen Naturstoffes entgegenstellen, zu umschiffen.

Zu Beginn wird eine kurze Einführung in die Chemie, das Vorkommen und die biologische Aktivität, sowie eine umfassende Bibliographie des Carotins und verwandter Verbindungen gebracht. Daran schließt sich die Besprechung der üblichen Bestimmungsmethoden mit Angaben ihrer Vor- und Nachteile. Den Abschluß dieser einleitenden Ausführungen bildet ein Kapitel über Chemikalien und Apparate, wie sie für das vom Autor vorgeschlagene Analysenverfahren benötigt werden.

Der Hauptteil des Buches gliedert sich in eine Anleitung zur Ausführung dieser allgemeinen Methode und in eine Beschreibung der Modifizierungen, die sich bei der Analyse von Heumehlen, Silagen, fettreichen Materialien, Samen, Karotten, tierischen Geweben, Faeces, Blutplasma, Milch, Margarine und Butter als notwendig erweisen.

Es folgen Anweisungen darüber, in welchem Stadium der Untersuchung eine Unterbrechung möglich ist, ohne daß die Genauigkeit leidet, über die Extraktionstechnik, über Genauigkeit und Reproduzierbarkeit und über die Möglichkeiten zur Arbeitsvereinfachung.

Das Buch schließt mit Kapiteln über den qualitativen Nachweis von Carotin, die Bestimmung einzelner, dem β-Carotin verwandter Carotinoide und Anleitungen für drei Schulexperimente.

Die Literatur wird bis zu Beginn des Jahres 1957 berücksichtigt. Originell der Einfall, die eigentliche Arbeitsvorschrift, die sich etwa in der Mitte des Buches befindet, auf gefärbtem Papier zu drucken, um ihr Auffinden zu erleichtern.

Jedenfalls ein Buch, das allen mit Vitaminbestimmungen Beschäftigten nicht warm genug empfohlen werden kann. *H. Klaushofer*-Wien

Journal of Chromatography, Bd. I, H. 1. Schriftleitung: *M. Lederer*. Etwa 600 S. Amsterdam: Elsevier Publishing Comp. 1958. Pro Band £5/7/6, $ 15,00, hfl. 57,—.

Man mag die in letzter Zeit sich häufenden Neugründungen analytisch-chemischer Zeitschriften als ein Zeichen besonders intensiver Pflege dieser wissenschaftlichen Disziplin werten und mag aus der raschen Entwicklung mancher Zweige der Analytik auch den Bedarf an neuen Publikationsorganen ableiten. Die als Symptom der Eigenständigkeit der chromatographischen Forschungsrichtung in der Einbegleitung des vorliegenden Heftes angeführte Tatsache, daß sich die Chromatographie auch mit theoretischen Fragen der Struktur und Konstitution zu beschäftigen habe, ist allerdings keine Eigenheit dieses analytischen Spezialgebietes, sondern gilt mindestens in gleicher Weise z. B. auch für die Anwendung organischer Reagenzien in der qualitativen und quantitativen Analyse, die schon vor einer Reihe von Jahren zu einer „Chemie der spezifischen, selektiven und sensitiven Reaktionen" *(Feigl)* geführt hat. Ohne Zweifel hat aber die Chromatographie in den letzten Jahren einen so großen Aufschwung erlebt, daß der Wunsch nach einem Spezialorgan verständlich ist. Seine Herausgeber, unter denen sich bekannteste Fachleute finden, haben sich drei Aufgaben zum Ziel gesetzt: 1. die Veröffentlichung von Übersichtsreferaten über chromatographische Verfahren und deren Anwendung; 2. die Publikation von Originalarbeiten über chromatographische Methoden und 3. die laufende Mitteilung von Sammlungen chromatographischer Daten (R_f-Werte usw.). Das kürzlich erschienene 1. Heft enthält zwei Berichte über die chromatographische und elektrophoretische Isotopentrennung *(Chemla)* und über Anwendungen der Mikroadsorptionschromatographie *(Demole)*. Daran schließen sich folgende Originalbeiträge: Ein empfindlicher Detektor für die Gaschromatographie *(Lovelock)*, Chromatographisches Verhalten der Borate und ihrer Heteropolysäuren (*Nunes da Costa* und *Guedes de Carvalho*), Die Papierchromatographie des Protactiniums *(Bernois)*, Metallnitrate im System Methylisobutylketon-Salpetersäure *(Kertes)*, Über die chromatographische Identifizierung von Pyrazinbasen (*Dietrich* und *Mercier*), Trennung flüchtiger aliphatischer Säuren durch Papierchromatographie (*Guillaume* und *Laturaze*), Die papierelektrophoretische Trennung seltener Erden mit 1%iger Zitronensäure als Elektrolyt *(M. Lederer)*, Bemerkung zum Nachweis von Sulfationen auf Papierchromatogrammen *(Coch Frugoni)*, Bemerkung zur Mikrojodbestimmung nach *Bowden*, *Maclagan* und *Wilkinson (Hülsen)*. Der Anhang enthält 9 Tabellen und 1 Nomogramm mit chromatographischen und elektrophoretischen Konstanten aus anderwärts publizierten Arbeiten.

Da es sich um ein Archiv internationalen Charakters handelt, wäre die generelle Beibringung von Zusammenfassungen in drei Sprachen wünschenswert. *M. K. Zacherl*-Wien

Fritz Feigl: **Spot Tests in Organic Analysis.** Übersetzt ins Englische von *Ralph E. Oesper*. 5., erweiterte und revidierte Englische Ausgabe. XX, 616 S. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publishing Company. 1956. hfl. 29,—.

Die intensive Entwicklung und ausgedehnte Anwendungsmöglichkeit der organischen Tüpfelanalyse hat wohl alle Erwartungen übertroffen. Infolge des raschen Anwachsens des Stoffgebietes hat der Autor bereits im Jahre 1954 die vierte englische Ausgabe getrennt als anorganischen und als organischen Band herausgegeben.

Wie recht der Verfasser mit der Schaffung eines eigenen organischen Bandes hatte, bestätigt die fünfte Auflage, die uns die Weiterentwicklung in der Zwischenzeit veranschaulicht. Umfaßt sie doch, trotz des knapp gefaßten Textes, um 185 Seiten mehr als die frühere Ausgabe. Hand in Hand damit ist die Aufnahme neuer Literatur gegangen, wobei diese bis knapp vor dem Erscheinen des Werkes berücksichtigt worden ist. So findet man in der fünften Auflage 832 Literaturzitate gegenüber 634 in der vierten Auflage angegeben. Von diesen 832 Zitaten tragen 291 den Namen *Feigls* und seiner Mitarbeiter. Diese reiche Literatur und besonders der Umstand, daß bisher noch nicht veröffentlichte Forschungsergebnisse hier erstmalig erwähnt werden, stempelt das Buch weit über den Rahmen eines Lehrbuches hinaus zu einem äußerst wertvollen Nachschlagewerk. Die zahlreichen mit dem Namen *Feigls* verbundenen Zitate zeigen anschaulich, wie eng sein Name mit der Entwicklung dieser Arbeitsrichtung verbunden ist, so daß man ihn wahrlich als den Schöpfer der organischen Tüpfelanalyse ansehen kann.

Mit seinem Buch wendet sich der Autor aber nicht nur an den Spezialisten, er spricht ebenso auch jenen breiten Leserkreis an, der als Lernender in die Materie eindringen will.

Die Neuauflage ist trotz der kurzen Zeitspanne seit dem Erscheinen der vierten Auflage nicht etwa eine Wiederholung dieser; sie stellt eine wesentliche und zum Teil auch grundsätzliche Erweiterung dar. So bringt z. B. das Kapitel „Vorproben" nunmehr 62 Beispiele gegenüber 44 in der früheren Auflage; im Kapitel „Nachweis funktioneller Gruppen" sind die entsprechenden Zahlen 116 und 101, im Kapitel „Nachweis organischer Verbindungen" 78 statt 51 und im Kapitel „Anwendung der Tüpfelanalyse für spezielle technische und wissenschaftliche Zwecke" 62 statt 36.

Im besonderen bringt das erste Kapitel eine Beschreibung der Entwicklung, des gegenwärtigen Standes der organischen Tüpfelanalyse sowie Betrachtungen über deren weitere Entwicklungsmöglichkeiten. Wenn der Autor dabei auf neue Nachweise zu sprechen kommt, so stützt er sich bei deren Entdeckung durchaus nicht nur auf reine Empirie; er beschreibt vielmehr eine Systematik, mit der er bei der Erforschung neuer Reaktionen zu Werke geht. Dafür bringt er zahlreiche Beispiele, denen sicherlich noch viele folgen werden. Das Kapitel enthält schließlich eine Übersichtstabelle der wichtigsten Reaktionstypen, die für die Verwendung oder Entwicklung der organischen Tüpfelanalyse in Betracht kommen.

Im zweiten Kapitel werden von *Ph. E. West*, einem ehemaligen Mitarbeiter *Feigls*, die für die organische Tüpfelanalyse notwendigen Apparate, Ausrüstungsgegenstände und Arbeitsmethoden beschrieben.

Kapitel 3 beschreibt an Hand zahlreicher Einzelbeispiele die verschiedenen Arten der Vorprüfungen, Kapitel 4 die Nachweismöglichkeiten der funktionellen Gruppen in organischen Verbindungen und Kapitel 5 die Identifizierung spezieller organischer Verbindungen.

Die Darstellung des enormen Tatsachenmaterials in den genannten Kapiteln hat aber durchaus nicht den Charakter einer Sammlung bloßer Analysenvorschriften. Denn jedes Kapitel wird mit allgemeinen Betrachtungen und Bemerkungen zu dem jeweils darin behandelten Gegenstand eingeleitet. Zu jeder einzelnen Reaktion wird insofern kritisch Stellung genommen, als über die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit und — soweit möglich — auch über ihren Reaktionsmechanismus Angaben gemacht werden.

Das sechste Kapitel läßt uns dann so richtig die Leistungsfähigkeit der Tüpfelanalyse in der organischen Chemie erkennen, indem es uns die praktischen Anwendungsmöglichkeiten in Technik und Wissenschaft vor Augen führt. So sind zahlreiche Beispiele aus folgenden Arbeitsgebieten aufgezeigt: Arzneimittel, Lösungsmittel und Treibstoffe, Farbstoffe, Kunstharze, Antibiotica, Enzyme, das große Gebiet der Lebensmittelanalytik und andere. Ein eigenes Kapitel 7 ist einer Literaturzusammenstellung gewidmet, die auf Tüpfelreaktionen in der qualitativen organischen Analyse Bezug nimmt; bewußt bleibt dabei aber jene Literatur unerwähnt, die sich mit der Chromatographie befaßt.

Kapitel 8 enthält eine tabellarische Zusammenfassung aller in den Kapiteln 4, 5 und 6 besprochenen Tüpfelreaktionen. In dieser Tabelle sind auch zahlenmäßige Angaben über die Nachweisbarkeitsgrenze enthalten.

Wenn man sich vergegenwärtigt, welcher Material- und auch Zeitaufwand noch vor wenigen Jahren notwendig waren, um die Vielzahl der von *Feigl* genannten organischen Verbindungen zu identifizieren, dann kann man nur mit Bewunderung feststellen, daß dies heute dank der Tüpfelreaktionen in Mikrogrammengen bzw. mit Bruchteilen davon möglich ist, wobei die damit verbundene Zeitersparnis noch einen zusätzlichen Vorteil bietet.

Mit den qualitativen Nachweisen allein ist aber die Tüpfelanalyse noch nicht an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt; sie zeigt auch dem quantitativ arbeitenden Mikroanalytiker Möglichkeiten für eine kolorimetrische Auswertung zahlreicher bereits bekannter Farbreaktionen.

Bei dem Gefühl der Bewunderung für diese schöpferische Leistung ist es aber ergreifend, wenn man auf Seite IX des Vorwortes liest, unter welchen Umständen das Buch zustande kam. *L. Schmid*-Wien

H. Freund: **Handbuch der Mikroskopie in der Technik.** Band I: Die optischen Grundlagen, die Instrumente und Nebenapparate für die Mikroskopie in der Technik. Teil 1: Allgemeines Instrumentarium der Durchlichtmikroskopie. Mit 285 Bildern, Mikroaufnahmen und Zeichnungen, 5 Tafeln mit 39 Mikrofarbaufnahmen und 18 Tabellen. XXIV, 681 S. Frankfurt am Main: Umschau-Verlag. 1957. Geb. DM 94,—.

Nachdem bereits fünf von dem acht Bände umfassenden Werk erschienen sind, legt der Herausgeber nun, bewußt verspätet, den 1. Teil des I. Bandes vor. Durch diese Verschiebung in der Reihenfolge des Erscheinens war es möglich, die im vergangenen Jahrzehnt stark forcierte Entwicklung der Instrumente und Nebenapparate zur Mikroskopie mit zu berücksichtigen, was zweifellos eine große Bereicherung für das Gesamtwerk bedeutet. Nach der ausgezeichneten Aufnahme der bereits erschienenen Bände geht man mit großen Erwartungen an diesen neuen Band heran.

Die allgemeine Einführung in die Mikroskopie mit ihren Instrumenten und Hilfsgeräten besorgt *J. Grehn*, der als wissenschaftlicher Mitarbeiter der optischen Werke E. Leitz über ein profundes Wissen auf diesem Gebiet verfügt. Vom einfachen Kursmikroskop bis zum modernen Kameramikroskop werden alle Typen eingehend erläutert und auch eine Reihe von Spezialmikroskopen wird in die Betrachtungen einbezogen. Verständlicherweise nehmen die Geräte der Firma Leitz vor allem bei der photographischen Wiedergabe der verschiedenen Mikroskoptypen eine bevorzugte Stellung ein. — *W. J. Schmidt* behandelt in ausführlicher Weise die Polarisationsmikroskopie biologischen und technologischen Materials, die in den letzten Jahren immer

mehr an Bedeutung gewonnen hat. Mit Unterstützung durch zahlreiche sehr instruktive Bilder gelingt es ihm, die theoretischen Grundlagen und die Methodik klar und leicht faßlich darzustellen, so daß dem Ziele des Werkes, einen möglichst weiten Leserkreis anzusprechen, voll Rechnung getragen wird. Ein besonderes Kapitel widmet der Autor der polarisationsoptischen Ermittlung submikroskopischer Strukturen, wobei er sich zum Großteil auf eigene Arbeiten stützen kann. — An diese beiden grundlegenden Beiträge schließt sich eine Abhandlung von *E. Menzel* über das Phasenkontrastverfahren, das den Forschern verschiedenster Fachrichtungen heute schon unentbehrlich geworden ist. — Einem Beitrag von *E. S. Perner* über die Methoden der Fluoreszenzmikroskopie sind farbige Bilder beigegeben, die, so schön die Farben an sich sind, nicht überzeugen können (Tafel I, 13, 14, 15, 16). Möglicherweise sind die subtilen Farbunterschiede durch die Reproduktion verlorengegangen. — In dem Beitrag von *H. Reumuth* wird die Frage aufgeworfen, ob das Mikroskop heute im chemischen Laboratorium bereits den Platz einnimmt, der ihm auf Grund seines derzeitigen Entwicklungsstandes gebührt. Leider muß diese Frage verneint werden. Der Verfasser führt zahlreiche Möglichkeiten für die Anwendung des Mikroskopes in der Chemie an, von denen die Vorgangsverfolgung chemischer Reaktionen durch kinematographische Studien hervorgehoben werden soll. Ausgezeichnete Bildserien sprechen für dieses relativ junge Anwendungsgebiet. — Nach einer kurzen Abhandlung *W. Boguths* über Spektralphotometrie kleiner Objekte mit dem Mikroskopphotometer von Leitz stellt *R. Opfer-Schaum* eine größere Anzahl von Mikroskop-, Heiz- und Kühltischen vor, die insbesondere für den Chemiker von Interesse sind. — *H. Pfeiffer* gibt Anleitungen zum mikroskopischen Messen und Auszählen und *E. Schuchardt* erörtert die spezielle Methode des Integrationsverfahrens. — Die beiden letzten Beiträge sind den wichtigsten Hilfsgeräten in der Mikroskopie vorbehalten. *F. Seidel* bringt verschiedene Konstruktionen von Mikromanipulatoren, deren Bedeutung für mikrochirurgische Eingriffe an mikroskopischen Objekten er eindrucksvoll demonstriert. *M. Haders-Steinhäuser* gibt eine Übersicht über die wichtigsten Mikrotomtypen und Anleitungen zur Präparation der verschiedenartigsten Objekte.

Der vorliegende Band stellt sich in würdiger Weise den früher erschienenen Bänden voran. Er gibt nicht nur erschöpfende Auskunft über alle grundsätzlichen Fragen der Durchlichtmikroskopie, sondern er fördert auch den eigenen Forschungsdrang und es ist zu erwarten, daß er die Quelle für neue Anwendungsgebiete der Mikroskopie werden wird. Die hervorragende Ausstattung des Buches mit seinem ausgezeichneten Bildmaterial verdient volles Lob. Es ist ein besonderes Verdienst des Herausgebers, im Zeitalter der Elektronenmikroskopie die unverminderte Bedeutung der Lichtmikroskopie in einem derartig umfassenden Werk herausgestellt zu haben, wie es im Handbuch der Mikroskopie in der Technik vorliegt.

M. Brandstätter-Kuhnert-Innsbruck

Georg Iwantscheff: **Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse.** Mit einem Geleitwort von *Hellmuth Fischer*. Mit 41 Abb. u. 24 Tab., 272 S. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1958. Gln. DM 29,80.

Als eines der klassischen organischen Reagenzien, die auf Grund ihrer Löslichkeitseigenschaften und ihrer Fähigkeit zur Bildung gefärbter Komplexverbindungen mit zahlreichen Metallen Bedeutung erlangt haben, gilt das

Dithizon seit langem als wertvolles Hilfsmittel in der anorganischen Analyse kleiner Mengen. Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, vor allem ein Arbeitsbuch zu schreiben, das auf der Grundlage der umfangreichen, aber sorgfältig bearbeiteten Literatur ein verläßlicher und in jeder Hinsicht aufschlußreicher Wegweiser für die analytische Praxis sein soll. Diesem Ziel dienen zunächst die beiden ersten Teile über das physikalische und chemische Verhalten sowie über die analytische Verfahrenstechnik, denen sich der bedeutsamste, dritte Teil über die Anwendung des Dithizons in der quantitativen Analyse anschließt. Dieser enthält die mit Dithizon ausführbaren kolorimetrischen Methoden der Metallbestimmung, wobei nicht nur genaue Arbeitsvorschriften gegeben, sondern Störungsmöglichkeiten eingehend erörtert, praktische Beispiele beschrieben und auf die Möglichkeiten der indirekten Anwendung hingewiesen wird. Die Literatur ist bis 1956 berücksichtigt. Die p_H-Abhängigkeit der Dithizonkomplexe ermöglicht eine ziemlich weitgehende Selektivität, die gemeinsam mit der hervorragenden Empfindlichkeit der Reaktionen die Grundlage für die im nächsten Abschnitt besprochene Anwendung zur qualitativen Analyse bildet. Schließlich wird im letzten Teil noch auf die zahlreichen Möglichkeiten für zweckentsprechende Kombinationen der Dithizonmethoden mit maßanalytischen, spektralanalytischen, polarographischen und chromatographischen Methoden hingewiesen. Besonders in Richtung dieser gegenseitigen Ergänzung dürften wohl noch mancherlei fruchtbringende Fortschritte zu gewärtigen sein.

Das Buch darf ohne Zweifel mit dankbarer Aufnahme in einem großen Interessentenkreis rechnen. *M. K. Zacherl*-Wien

Edgar Lederer und *Michael Lederer:* **Chromatography.** A Review of Principles and Applications. Second completely revised and enlarged edition. XX, 711 S. Amsterdam-London-New York-Princeton: Elsevier Publishing Comp. 1957. hfl. 37,50.

Die innerhalb weniger Jahre nötig gewordenen Nachdrucke der 1. Auflage und das Erscheinen der 2. Auflage haben ihre Ursache zum Teil in der raschen Entwicklung und immer breiter gewordenen Verwendung der chromatographischen Technik, sprechen aber gewiß auch für die Qualität des Buches, das als Standardwerk der Chromatographie wohl kaum übertroffen sein dürfte. Die neue Auflage hat gegenüber der ersten eine wesentliche Ausweitung erfahren, der Umfang ist um die Hälfte größer, die Anzahl der Literaturzitate nahezu verdoppelt. Die größten Fortschritte seit dem erstmaligen Erscheinen der 1. Auflage wurden auf dem Gebiet der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie erzielt. Ein Verzeichnis der während der Drucklegung des Buches neu erschienenen Veröffentlichungen über dieses Verfahren soll dem Leser die Möglichkeit bieten, an die neueste Literatur dieses sich stürmisch entwickelnden Arbeitsgebietes Anschluß zu finden. Einteilung und Aufbau des Werkes haben sich im übrigen nicht verändert. Eine wesentliche Bereicherung erfuhren die in vielen Tabellen zusammengefaßten R_f-Werte. *M. K. Zacherl*-Wien

M. Lederer: **Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods.** Mit 79 Abb., XII, 206 S. Amsterdam-Houston-London-New York: Elsevier Publishing Comp. 1955. DM 23,50.

In der vorliegenden Monographie gibt der Autor einen ausgezeichneten Überblick über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Papier-

elektrophorese auf dem Gebiete der biologischen, der analytischen, der anorganischen und der organischen Chemie. Auf etwas mehr als 60 Seiten werden die theoretischen Grundlagen und die einzelnen Methoden der Papierelektrophorese besprochen. Daß die Ergebnisse der elektrophoretischen Untersuchungen der Serumeiweißkörper in einer solchen Abhandlung einen breiten Raum einnehmen, bringt wohl die historische Entwicklung der Papierelektrophorese mit sich. Der Autor verstand es aber, aus der großen Fülle einschlägiger Veröffentlichungen eine richtige Auswahl der wesentlichsten Arbeiten zu treffen. Auch aus den anderen Abschnitten spricht die reiche Erfahrung des Verfassers, was insbesondere für das Kapitel über die Trennung kleinster Mengen anorganischer Stoffe gilt. Die einzelnen Abhandlungen enthalten meist noch zusätzliche experimentelle Hinweise.

Das Buch kann als Einführung in die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten der Papierelektrophorese und in das ausführlich referierte Schrifttum wärmstens empfohlen werden. Ausstattung, Druck und Bildwiedergabe sind ausgezeichnet. *W. Stöckl*-Wien

W. Lipp: **Histochemische Methoden.** Eine Sammlung. Lieferung XIV. 24 S. München: Verlag R. Oldenbourg. 1957. DM 6.—.

Die Beschreibung der Grundlagen der färberischen Darstellung von Nukleinsäuren mit basischen Farbstoffen ist Inhalt der XIV. Lieferung. Neben der Anführung jener Faktoren, die die Nukleoproteidfärbung beeinflussen und der Erläuterung der Spezifität und der quantitativen Aspekte dieser Färbungen, wurde besonderes Augenmerk auf die genaue Beschreibung der Kontrollversuche gelegt, da ja bekanntlich die basischen Farbstoffe nur selektiv anfärben. Eine übersichtliche Zusammenstellung der gebräuchlichen Farbstoffe beschließt dieses Kapitel.

In einem kurzen Abschnitt werden noch die speziellen Nukleinsäure-Färbeverfahren mit den basischen Farbstoffen Toluidinblau und Thionin behandelt. *W. Stöckl*-Wien

Protoplasmatologia. Handbuch der Protoplasmaforschung. Herausgegeben von *L. V. Heilbrunn* und *F. Weber*. Band X/3: Effets biologiques des Radiations. Aspects biochimiques. Von *M. Errera*, Brüssel. Mit 27 Abb. IV, 241 S. Wien: Springer-Verlag. 1957. S 426,—, DM 71,—, sfr. 72,70, $ 16,90, £6/1/-. Subskriptionspreis (bei Verpflichtung zur Abnahme des gesamten Handbuches): S 342,—, DM 57,—, sfr. 58,40, $ 13,55, £4/17/-.

Der vorliegende Band des „Handbuches der Protoplasmaforschung" stammt von einem Mitarbeiter *Brachets* am berühmten Laboratoire de morphologie animale der Freien Universität Brüssel. Er ist reich dokumentiert, mehr als 15% des Buches werden von der Literaturzusammenstellung (mit Titeln) eingenommen. Hingegen vermißt man ein Namen- oder Sachregister.

Hauptsächlich wird die Einwirkung ionisierender (radioaktiver oder Röntgen-) Strahlung auf die lebende Substanz besprochen, doch werden gelegentlich auch die Wirkungen ultravioletten Lichts angeführt. Die Gliederung des Stoffes ergibt sich aus den Titeln der Kapitel und Unterabschnitte: 1. Einleitung [Wirkungen der Strahlen auf die Zellbestandteile (gemeint sind hier besonders Enzyme und andere Proteine)]; Wirkungen auf die Glykolyse, die Atmung und die damit verknüpften Phosphorylierungen;

Wirkungen auf die Hormone, Wuchsstoffe und Coenzyme. 2. Stoffwechsel der Kohlehydrate, Lipoide und Proteine. 3. Bau und Stoffwechsel der Nucleinsäuren. 4. Wirkungen auf die Kerne und das Cytoplasma (Relative Bedeutung der Wirkungen auf Kern und Cytoplasma; Wirkungen auf die Chromosomen; Einfluß des mitotischen Zyklus auf die Strahlenempfindlichkeit; Einfluß der Ploidie des Kernes; entfernte Strahlenwirkungen auf die Proteine). 5. Modifikationen der Strahlenwirkungen (Schutz, Wiederherstellung).

Ein ernster Einwand gegen das vorliegende Buch besteht darin, daß die chemischen Grundlagen der biologischen Strahlenwirkungen nicht hinreichend diskutiert werden. Der Verfasser begnügt sich im wesentlichen mit einigen — obendrein viel zu wenigen — Hinweisen auf die Literatur. Nach Auffassung des Rezensenten kann man ein tieferes Verständnis der biologischen Strahlenwirkungen nicht erhoffen, wenn man die wichtigsten Methoden und Ergebnisse der Strahlenchemie, also der Lehre von den chemischen Wirkungen der Strahlen, nicht kennt. Im Band *Erreras* werden weder die Mechanismen der direkten Wirkung, die durch *Lea*, *Pollard* u. a. studiert wurden, noch die Mechanismen der indirekten Wirkung, die von *Dale*, *Weiss*, *Dainton* und *Haissinsky* bereits weitgehend aufgeklärt wurden, dargelegt. Da derartigen Untersuchungen für das behandelte Gebiet fundamentale Bedeutung zukommt, genügt es kaum, den Leser an andere Stelle zu verweisen. Daher erscheint dieses Buch ein wenig wie ein Gebäude, bei dessen Bau man das Erdgeschoß vergessen hat.

Die fleißige Zusammenstellung ungezählter Einzelergebnisse aus dem Gesamtgebiet der Strahlenbiologie ist natürlich sehr wertvoll. [Besonders betont sie das wichtigste Gebiet der Wiederherstellung (Restauration) nach Bestrahlung.] Jeder auf diesem Gebiet arbeitende Forscher wird den Band gerne bei der Hand haben, um sich schnell Rat zu holen, welche Ergebnisse in bezug auf dieses oder jenes biologische System bereits vorliegen. Aber einen rationellen Leitfaden, der eine Betrachtung unter einheitlichen Gesichtspunkten ermöglicht, darf man unter den genannten Umständen leider nicht erwarten. *E. Broda*-Wien

Konrad Sagel: **Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse.** (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, herausgegeben von *H. Mayer-Kaupp*. Band VIII.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1958. Steif geheftet DM 28,—.

Das für den Strukturforscher im weiteren Sinne gedachte Tabellenwerk enthält jeweils eine Erläuterung der beim röntgenographischen Arbeiten benutzten Formeln sowie ausführliche Tafeln zur Indizierung der Aufnahmen, für die Bestimmung der Intensitäten wie auch zur Analyse der diffusen Untergrundstreuung. Außerdem sind physikalische und kristallchemische Daten sowie natürliche Logarithmen und fünfziffrige Mantissen zu den dekadischen Logarithmen aufgenommen. Das Buch, welches keine Gebrauchsanweisung zum Röntgenographieren darstellt, wird jedermann nützlich sein, dem die Internationalen Tabellen zur Strukturbestimmung nicht zur Verfügung stehen. Aber selbst im anderen Falle findet man einiges mehr zusammengetragen, wie z. B. über Streuung an nichtkristallinen Substanzen, Kleinwinkelstreuung, Temperaturstreuung. Ähnlich wie im seinerzeit viel benutzten Heft von *M. v. Schwarz* und *O. Summa* sind auch Hullsche Kurven zum Indizieren beigegeben. Auch daß die ständig an Bedeutung zunehmende Aufnahmetechnik mit der Guinier-Kamera berücksichtigt ist, wird der

Röntgenographiker sehr begrüßen. Manche Tabellen dürften jedoch nur beschränkt brauchbar sein, z. B. jene für Winkel zwischen zwei Netzebenen mit bestimmten Achsenverhältnissen bei tetragonalen und hexagonalen Systemen. Hier ist eine ausführliche Rechnung nicht zu umgehen. Die Angabe von Struktureinzelheiten verschiedener Gittertypen scheint ebenso entbehrlich, zumal diese nicht vollständig gegeben werden. Ob ferner die zahlreichen Tabellen für Absorptionskorrekturen in dieser Ausführlichkeit erforderlich sind, ist fraglich; sie mögen gelegentlich dienlich sein, sind jedoch nicht so wichtig. Was man sich noch wünschen würde, ist eine graphische Darstellung mancher Faktoren wie Polarisations-, Lorentzfaktor usw., bzw. der Produkte; und ein großer Vorzug wäre, wenn es die Atomformfaktoren graphisch dargestellt gäbe. Freilich bedeutet dies eine starke drucktechnische Belastung, aber der Wert ist nicht zu unterschätzen.

Es ist beinahe überflüssig zu sagen, daß sich die Tabellen rasch einführen werden. Die drucktechnische Ausstattung ist gut. *H. Nowotny*-Wien

Seith und *Ruthardt:* **Chemische Spektralanalyse.** Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissionsspektralanalysen. Band I der Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis. Herausgegeben von *H. Mayer-Kaupp.* 5., neu bearbeitete Aufl. von *Walter Rollwagen.* Mit 80 Abb. im Text und 1 Tafel. VIII, 162 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1958. Geb. DM 26,—.

Die neu bearbeitete Auflage der „Chemischen Spektralanalyse" bietet nicht nur eine Erweiterung dieses seit langem gut eingeführten Buches, sondern ist sowohl in der Einteilung des Stoffes wie zum Teil auch im Inhalt ganz neue Wege gegangen. Vor allem wurde die schon lange fällige Trennung zwischen Emissions- und Absorptionsanalyse durchgeführt. Das schon immer zum überwiegenden Teil der Emissionsanalyse gewidmete Buch ist nunmehr von dem kleinen Appendix der Absorptionsanalyse, der bis zur vierten Auflage mitgeschleppt worden war, vollkommen befreit. Im Interesse einer klaren Thematik und mit Rücksicht auf den damit gewonnenen Raum ist dies zu begrüßen. Vielleicht wäre aber eine kurze Literaturangabe über moderne Lehrbücher der Absorptions-Spektralanalyse für die an dieses Büchlein Gewohnten wünschenswert.

Der so gewonnene Raum wird unter anderem der Vorstellung der Gitterapparate gewidmet, an denen auch im europäischen Raum kein modernes Werk über diese Analysendisziplin vorübergehen kann, und die ebenso wie die modernen Strahlungsempfänger (Photozellen und Sekundärelektronenvervielfacher) gebührend Berücksichtigung gefunden haben.

Der Anfänger, aber auch der Fortgeschrittene wird von den Abschnitten über die Prüfung der Prismen- und Gitterspektrographen, ebenso auch die Hinweise zur Wartung und Prüfung des Spektrenprojektors und des Photometers dankbar zur Kenntnis nehmen. Auch Abbildungen und kurze Beschreibungen außerdeutscher Geräte wurden neu aufgenommen. Instruktive Zeichnungen über die Lichtführung erleichtern das Verständnis der Abbildungsmöglichkeiten der Lichtquellen am Spektrographen sowie deren Besonderheiten und Vorzüge. Wertvoll sind auch die Hinweise zur Aufstellung einer praktischen Spektrenlehre.

Hingegen wirkt störend, daß die heute übliche Art der Wellenlängenbezeichnung — von links nach rechts ansteigend — nicht allgemein durchgeführt ist. Der dauernde Wechsel in der Wellenlängenskala wirkt auf den

Anfänger verwirrend und erschwert das ohnehin ungewohnte Lesen der Spektren. Undeutliche Spektren, wie z. B. Abb. 65 auf S. 128, sollten verbessert oder ganz weggelassen werden.

An Stelle des praktisch kaum angewendeten Dreilinienverfahrens sollte nach Meinung des Rezensenten wenigstens eines der modernen, halbquantitativen, allgemein anwendbaren Verfahren besprochen werden. Diese setzen sich mehr und mehr durch und führen zum Einsatz von Spektrographen auch bei solchen Problemen, die vor nicht langer Zeit noch ausschließlich Domäne klassischer Verfahren waren. Die etwa von *Gatterer* und *Junkes* (Methode der Zusätze), *Seidel* und *Eichhoff* (Isomelanenverfahren) und insbesondere von *Addink* (Constant temperature arc) ausgearbeiteten Methoden sind allgemeiner anwendbar, leisten mehr als das im Kapitel „Halbquantitative Analyse" angegebene Verfahren und sind auch von Anfängern nicht schwerer erlernbar. Ein Abschnitt über die Unterdrückung des Matrixeffektes durch Pufferung würde zeigen, über welche Möglichkeiten die moderne Spektrochemie verfügt und wie sehr die mit ihrer Hilfe lösbaren Probleme ausgeweitet werden konnten. Aus dem gleichen Grund wäre auch die Erwähnung der spd-Skala von *Addink* und *Dikhoff* als neues Hilfsmittel der Intensitätsmessung erwünscht, das in vielen Fällen ausreicht und sehr oft – zumindest anfänglich — den Ankauf eines teuren Photometers vermeiden läßt. Das neu bearbeitete Kapitel über visuelle Analyse mit dem Steeloskop von Fuess legt den Erwerb eines Spektrographen auch dann nahe, wenn weniger reichliche Mittel verfügbar sind.

Die neue Auflage wird sich weitere Freunde erwerben. Wenn auch noch nicht die letzten Berichte z. B. über die Anregung von Nichtmetallen, insbesondere der Halogene und des Schwefels *(Pfeilsticker)* und über die Anregung in verschiedenen Gasen *(Schöntag)* verwertet sind, legt man das Buch mit einem dankbaren Gefühl für den Verfasser aus der Hand, daß bei praktisch gleichgebliebenem Umfang eine dem modernen Stand angepaßte Auflage geschaffen wurde. *H. Svejda*-Wien

W. M. Smit: **Purity Control by Thermal Analysis.** Mit 81 Abb., 34 Tab. XII, 182 S. Amsterdam: Elsevier. 1957. hfl. 12.50.

Das Buch bringt einen Bericht vom internationalen Symposium über Reinheitsprüfung mit Hilfe der thermischen Analyse, das 1957 in Amsterdam abgehalten wurde. Es umfaßt 16 Vorträge aus den drei Sektionen: Theorie, Anwendung und Apparatur.

A. R. Ubbelohde eröffnet mit seinen Ausführungen über „premelting" und die Bildung von festen Lösungen die Reihe der Vorträge aus der Sektion Theorie. — *H. G. Aston* zeigt an hochverzweigten Kohlenwasserstoffen, deren Moleküle in festem Zustand rotieren und zugleich Molekülverbindungs- und Mischkristallbildung aufweisen, das Phänomen der Unterkühlbarkeit des Rotationsüberganges. — *E. F. G. Herington* stellt Überlegungen bezüglich der Wahl der Methoden zur Reinheitsbestimmung an, wobei er von einer häufig beobachteten Diskrepanz zwischen Schmelz- und Erstarrungskurven ausgeht. — Auch *W. M. Smit* berichtet über Fehler bei Temperatur-Wärmeinhaltskurven, die er auf niedrige Übergangs-, Diffusions- und Wärmeübergangsgeschwindigkeiten zurückführt. Als Folge zu geringer Übergangsgeschwindigkeiten nennt er die Zweiphasenunterkühlung, die sich darin äußert, daß die Erstarrungskurven tiefer liegen als die Schmelzkurven. Daher sind Erstarrungskurven weniger zuverlässig als Schmelzkurven. —

C. P. Saylor befaßt sich ebenfalls mit den Fehlerquellen bei der Ermittlung von Erstarrungskurven und gibt zu ihrer Verminderung eine Methode an, die auf der optischen Projektion berechneter Kurven auf die experimentellen Resultate beruht. — *H. Kienitz* wertet die mittels einer besonderen Registriereinrichtung aufgenommenen Erstarrungs- und Schmelzkurven mit Hilfe von Maschinenlochkarten aus. — *W. Swietoslawski* und *K. Zieborak* schlagen die Prüfung der „thermischen Empfindlichkeit" vor, um den Fehlern zu begegnen, die sich durch zu langsame Einstellung des Gleichgewichtszustandes ergeben. — *A. R. Glasgow* und Mitarbeiter und *G. T. Furukawa* und Mitarbeiter berichten über Untersuchungen zur Überprüfung der verbreiteten Annahme, daß mit der dynamischen und mit der kalorimetrischen Methode nicht immer die gleichen Resultate erzielt werden. Die erwarteten Abweichungen wurden nicht festgestellt. — *J. P. McCullough* und *G. Waddington* bringen Studien über die Grenzen der kalorimetrischen Reinheitsbestimmung. Demnach können unter günstigsten Bedingungen noch Verunreinigungen von 0,001 Mol% gefunden werden. Pseudogleichgewichte und feste Lösungen können aber Fehler von mehr als 200% verursachen. — *W. M. Mazee* zeigt Schmelzdiagramme isodimorpher n-Alkane, bei denen die Reinheitsprüfung auf kryoskopischem Wege nur mit Vorbehalt anwendbar ist. — *E. L. Skau* und Mitarbeiter weisen an Stearaten und Palmitaten ebenfalls auf die Möglichkeit der Bildung instabiler Phasen hin, wodurch scheinbare Anomalien bei Schmelzpunktskurven ihre Erklärung finden. In den Vorträgen von *R. Handley*, *P. G. Barnard-Smith* (und *P. T. White*), *D. R. Stull*, *G. Pilcher* und *W. M. Smit* (und *G. Kateman*) werden Apparate und Methoden beschrieben, die teils eine Vereinfachung der üblichen Arbeitsweisen anstreben und zum Teil in einer weitgehenden Automatisierung der Aufzeichnung von Schmelzkurven bestehen.

Den in vorbildlicher Weise bearbeiteten Diskussionen ist eine Definition der wichtigsten Begriffe vorangestellt. Obwohl sich die Ausführungen zum Großteil mit den bei der thermischen Analyse auftretenden Fehlerquellen befassen, wird doch festgestellt, daß die thermische Analyse, insbesondere unter Verwendung der kalorimetrischen Methode, nach wie vor die Methode der Wahl ist für die Bestimmung kleinster Mengen von Verunreinigungen. Bezüglich der Unstimmigkeiten will man wohl unterschieden wissen zwischen Fehlern, die sich aus apparativen Unzulänglichkeiten ergeben, und Fehlern, die sich aus Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen herleiten.

Da den verschiedenen Beiträgen ein reiches Erfahrungsmaterial zugrunde liegt, wird das Buch für jeden von größtem Interesse sein, der Reinheitskontrollen durchzuführen hat oder der für wissenschaftliche oder medizinische Zwecke besonders reine Substanzen anstrebt.

M. Brandstätter-Kuhnert-Innsbruck

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica	
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)	
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)	
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta	
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique	
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France	
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry	
Chem. Ber.	Chemische Berichte	
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News	
Chemie	Die Chemie (1942—1945)	
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)	
Chem. Industrie	Die chemische Industrie	
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris	
Exper.	Experientia	
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan	
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR	
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry	

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52

3 8198 313 599 316
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO